This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

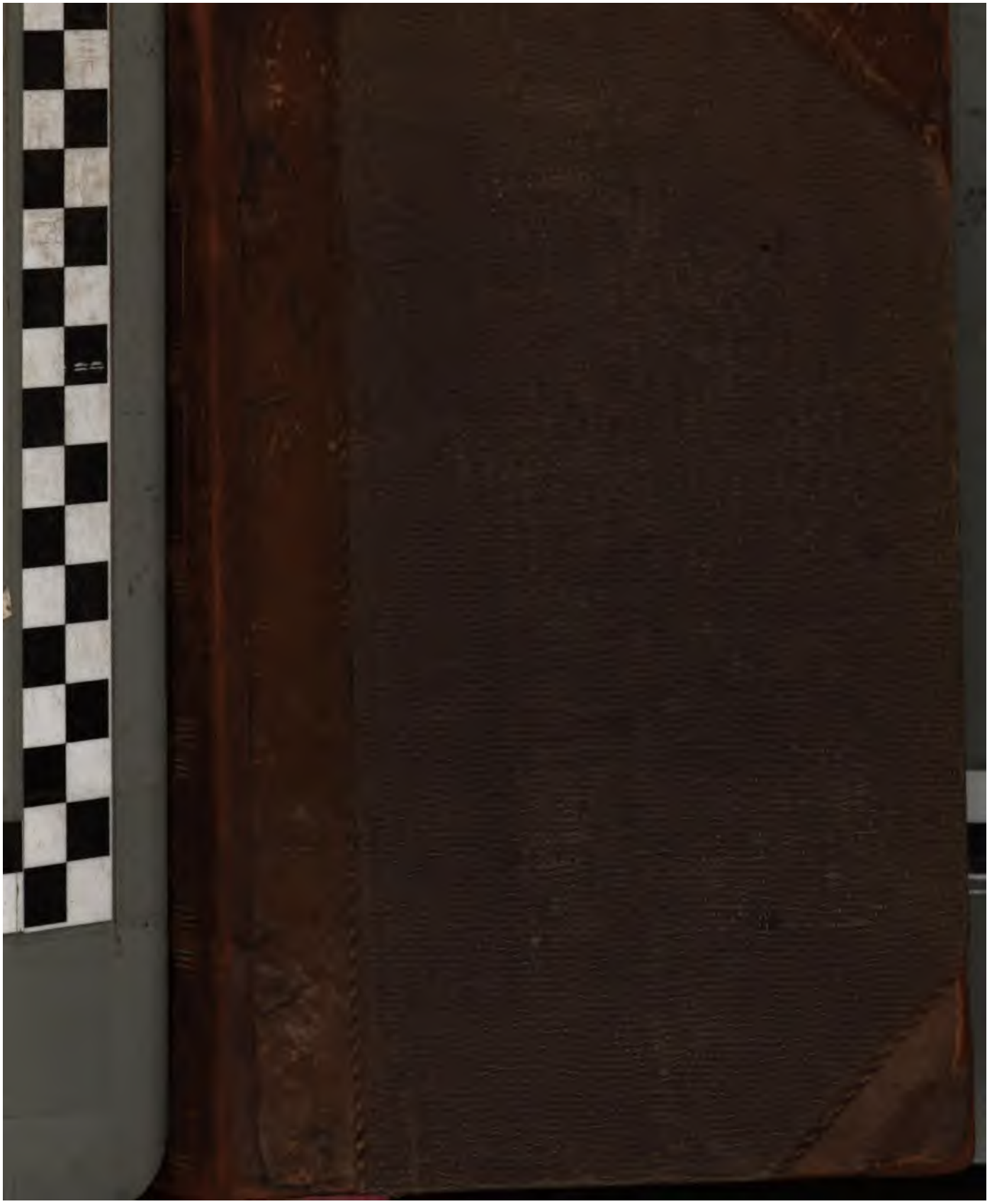
+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.



600043518R

A.23. Q. 22

E. BIBL. RADCL.

193 .e. 231/3-4

Geſchichte der Chemie.

Dritter Theil.

Humphry Davy

Geschichte der Chemie.

Von

Dr. Hermann Kopp,
außerordentlichem Professor der Physik und Chemie an der Universität Gießen.

Dritter Theil.

Mit dem Bildnisse Humphry Davy's.

Braunschweig,
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.

1845.

Inhaltsübersicht des dritten Theils.

Seite

Säuren; Alkalien und Erden; Salze.

Einleitung 1
Frühere allgemeine Bedeutung des Begriffs Salz 2
Trennung der Säuren und Alkalien von den Salzen 7

Entwicklung der Kenntniſſe über die Säuren 8
Erſte Erkenntniß ſaurer Subſtanzen 8
Erkenntniß der verſchiedenen Arten von Säuren 9
Definition der Säuren 9
Erkenntniß der verſchiedenen Stärke der Säuren 10
Benennung der Säuren 11
Eintheilung der Säuren 12
Anſichten über die Conſtitution der Säuren 13
Becher's Annahme einer Urſäure 13
Sylvius de le Boë's, N. Lemery's und Manow's Anſichten über die Urſache des Sauerſeins 13
Stahl's Lehre von einer Urſäure 15
Spätere Auffaſſung derſelben durch Macquer, Meyer und Sage . . 16
Scheele's Anſicht über die Conſtitution der Säuren 17
Lavoiſier's Theorie der Säuren 17
Beſtreitung der Lavoiſier'ſchen Säurentheorie 18
H. Davy's Waſſerſtoffſäurentheorie 18
Dulong's Waſſerſtoffſäurentheorie 21

Entwicklung der Kenntniſſe über die Alkalien u. Erden 23
Erſte Erkenntniß alkaliſcher Subſtanzen 23
Erkenntniß der verſchiedenen Alkalien 23
Zuſammenfaſſung der verſchiedenen Alkalien 24
Definition der Alkalien 25
Anſichten über die Kauſticität der Alkalien und des Kalks 27
Erſte Erkenntniß der Kauſticität 27
Annahme, daß die Kauſticität in der Aufnahme von Feuermaterie beruht, ſeit Baſilius Valentinus 28
Ausbildung dieſer Annahme durch Sylvius de le Boë, N. Lemery, Homberg, Kunkel, Neumann, Boerhave, Macquer 29
Genauere Unterſuchung der Effervescenz; bisherige Anſichten darüber . 31
Black's Theorie über die milden und ätzenden Alkalien 32
Meyer's Theorie über das acidum pingue 34

Seite
Kampf zwischen Black's und Meyer's Theorien 37
Erledigung des Streits über die Ursache der Kaustricität 41
Ansichten über die Entstehung der Alkalien 42
Vertheidigung der Meinung, daß das Alkali in den Pflanzen präexistire, durch Basilius Valentinus, Hiärne, Bourdelin u. A. . . . 42
Vertheidigung der Meinung, daß das Alkali erst durch die Verbrennung geschaffen werde, durch Boyle, Coxe, N. Lemery, Stahl, St. F. Geoffroy, Neumann, Boerhave u. A. 43
Beweisführung für die Präexistenz des Alkali's in den Pflanzen durch Marggraf und G. F. Rouelle 47
Letzte Discussion über diesen Gegenstand (Spielmann, Wiegleb, Macquer u. A.) und Erledigung desselben 48
Eintheilung der Alkalien 51
Erkenntniß der Erden als alkalischer Substanzen . . . 52
Definition der Erden 52
Entdeckung der verschiedenen Erden 53
Vermeintliche Entdeckungen neuer Erden 53
Erkenntniß des Verhältnisses zwischen Alkalien und Erden; Eintheilung der letzteren 54
Ansichten über die Constitution der Alkalien und Erden 55
Aeltere Ansichten darüber von N. Lemery und Stahl 55
Ansichten der letzten Phlogistiker über diesen Gegenstand 56
Lavoisier's Ansichten 57
Ruprecht's und Tondy's vermeintliche Metallisirung der Erden . . . 57
Curaudau's, Guyton de Morveau's, Winterl's u. A. Ansichten . . . 59
Zerlegung der Alkalien und Erden seit H. Davy 60

Entwicklung der Kenntnisse über die Salze 61
Erkenntniß des Gegensatzes zwischen Säuren und Alkalien, und der Ausgleichung desselben in den Salzen 61
Benennung der eigentlichen Salze 62
Ansichten über die Metallsalze 63
Genauere Bestimmung des Begriffs Salz nach der Zusammensetzung . 66
Begründung der jetzigen Ansichten hierüber durch G. F. Rouelle . . 67
Eintheilung der Salze nach dem Mengenverhältniß der Bestandtheile . 69
Eintheilung der Salze nach der Anzahl der Bestandtheile 72
Ansichten über die Constitution der Salze 74
N. Lemery's, Stahl's, Boerhave's Ansichten 74
Entwicklung der Ansicht, in den Metallsalzen sei die Säure mit reguliniſchem Metalle verbunden 77
Berichtigung dieser Ansicht durch Bergman und Lavoisier 79
Spätere Ansichten über die Constitution der Salze von H. Davy, Dulong und Boullay 81
Allgemeine Betrachtungen. 84

Metalle; Verkalkung; Verbrennung.

Einleitung 89
Allmälige Bekanntwerdung der verschiedenen Metalle . . 91
Vermeintliche Entdeckungen neuer Metalle 92
Benennung und Definition der Metalle 93
Eintheilung der Metalle 94
(Edle und unedle, ganze und Halbmetalle, Metalle und Metalloide).
Zusammensetzung und Entstehung der Metalle 96
Ansichten der Alten 97
Geber's Ansicht 97
Ob das Quecksilber schon früher als Bestandtheil der Metalle betrachtet wurde? 98
Albertus Magnus', R. Baco's, R. Lull's, Basilius Valentinus' Ansichten 99

Seite

Fortdauer der Ansicht, daß Quecksilber in den Metallen enthalten sei (Boyle's, Fr. Hoffmann's, Kunkel's, Wedel's, Boerhave's, Grosse's und Pott's Glauben daran). 100

Uebergang zu den Theorien über die Constitution der Metalle, welche sich auf die Betrachtung ihrer Verkalkung und der Verbrennung überhaupt stützten.

Vorstellungen über die Verbrennung und Verkalkung . . . 102
Ansichten der Alten . . . 102
Annahme eines besondern Princips der Verbrennlichkeit . . . 102
Erkenntniß der Analogie zwischen Verbrennung und Verkalkung . . 103
Theoretische Vorstellungen über den Proceß der Verkalkung, daß er auf dem Verluste an einem Bestandtheile beruhe . . . 104
Plato's, Geber's, Albertus Magnus', Paracelsus', Cardanus', Agricola's, Libavius' Ansichten . . . 104
Theoretische Vorstellungen über die Ursache der Verbrennlichkeit des Schwefels und über seine Zusammensetzung . . . 106
Geber's, Sylvius', Boyle's, Kunkel's Ansichten . . . 106
Annahme desselben Princips der Verbrennlichkeit in allen verbrennlichen Körpern und in den Metallen; Phlogistontheorie . . . 108
Becher's Ansichten über Verbrennung und Verkalkung . . . 108
" " über die Zusammensetzung der Metalle . . . 109
" " über die Entstehung der Metalle . . . 110
Stahl's Ansichten über Verbrennung und Verkalkung . . . 111
" Einführung des Begriffs des Phlogistons . . . 112
" Ansichten über die Entstehung der Metalle . . . 114
Aufnahme der Phlogistontheorie . . . 114
Abweichende Ansichten anderer Chemiker . . . 115
Fr. Hoffmann's und Boerhave's Ansichten über Verbrennung, Metalle und Verkalkung . . . 115
Buffon's Einwürfe gegen das Phlogiston . . . 118
Uebergang zu dem Sturz der Phlogistontheorie.
Beobachtung und falsche Erklärung der Gewichtszunahme bei der Verkalkung . . . 119
Geber's, Paul Eck's u. A. Beobachtungen . . . 119
Cardanus', Scaliger's, Hamerus Poppius', Lefèvre's, Tachenius', Duclos' Beobachtungen und Erklärungen . . . 119
Erklärungen durch Annahme einer ponderablen Feuermaterie . . . 120
Becher's Erklärung . . . 121
Boyle's Erklärung . . . 122
N. Lemery's und Homberg's Erklärung . . . 123
Bestreitung, daß das Feuer wägbar sei . . . 124
Van Helmont's, Newton's Ansichten . . . 124
Ansichten über die Gewichtszunahme bei der Verkalkung von Kunkel, Stahl, Hiärne, Hales, Boerhave, Juncker, Tillet . . . 125
Erklärung der Nothwendigkeit des Luftzutritts bei der Verbrennung und Verkalkung . . . 130
Geber's und Albertus Magnus' Ansichten . . . 130
Rey's Ansichten über die Luftabsorption und die Gewichtszunahme bei der Verkalkung . . . 131
Hecke's, Mayow's und Willis' Ansichten . . . 133
Boyle's Versuche . . . 136
Becher's und Stahl's Ansichten . . . 137
Boerhave's Ansichten . . . 138
Fortdauernde Verkennung der Wirkung der Luft bei der Verbrennung und Verkalkung, und Mißachtung der Gewichtsverhältnisse . . . 140
Die Phlogistontheorie in ihrer Ausbildung um 1770 . . . 141
Ansichten über die Metallkalke . . . 142

Seite
Wenzel's Ansichten über die Zusammensetzung der Metalle 143
Bergman's Bestimmung des Phlogistongehalts der Metalle 143
Bekämpfung der Phlogistontheorie 144
Priestley's Versuche über die Luftabsorption bei der Verkalkung . . 144
Lavoisier's erste Arbeiten über die Gewichtszunahme bei der Verbrennung 144
Bayen's Arbeit über Reduction von Oxyden ohne Zusatz von Phlogiston 145
Vertheidigung der Phlogistontheorie 146
Bestreitung der Fundamentalversuche Lavoisier's 148
Erklärung der Gewichtszunahme bei der Verkalkung nach phlogistischen Ansichten 148
Annahme der negativen Schwere des Phlogistons 148
Versuche, das Phlogiston als einen darstellbaren Körper nachzuweisen, und Einwürfe gegen Lavoisier's Theorie aus der Verkalkung der Metalle durch Säuren 151
Verkalkung der Metalle durch Säuren 152
Betrachtung des Wasserstoffs als Phlogiston 152
Erklärung der Wasserstoffgasentwicklung aus Metallen durch Lavoisier 154
Ausbildung der antiphlogistischen Theorie um 1785 154
Anarchie unter den Anhängern der phlogistischen Theorie 155
Macquer's und Baume's Ansichten über das Phlogiston 156
Kirwan's, Priestley's und Cavendish's Ansichten 156
Scheele's und Bergman's Ansichten 157
Gren's, Richter's, Wiegleb's und Göttling's Ansichten 157
Sieg der antiphlogistischen Theorie 159
Zunehmende Verbreitung der Ansichten Lavoisier's 159
Kirwan's letzte Vertheidigung des Phlogistons 161
Letzte Vertheidigung des Phlogistons durch Priestley 163
Sturz der phlogistischen Theorie 164
Weitere Ausbildung der antiphlogistischen Theorie . . . 165
Lavoisier's Untersuchung der Zusammensetzung der Oxyde 165
Spätere Erinnerungen an die phlogistische Theorie 167
Berichtigung der Lavoisier'schen Ansicht über die Verbrennung . . . 168

Kurze Zusammenstellung der verschiedenen Ansichten . . . 169
Ueber die Verbrennung und das Feuer 169
Ueber die Metalle 171
Ueber die Metallkalke oder Oxyde 172
Ueber das Phlogiston 173

Gase; atmosphärische Luft; Sauerstoff; Stickstoff.

Einleitung 175
Erkenntniß der Existenz verschiedener Gase 175
Kenntnisse der Alten 175
Kenntniß luftförmiger Körper bei den Arabern 176
Kenntnisse der Abendländer bis in die Mitte des 17. Jahrhunderts . 177
Van Helmont's Untersuchungen 178
Boyle's, Wren's, Mayow's und J. Bernoulli's Versuche 180
Hales' Untersuchungen 182
Boerhave's, Black's, Cavendish', Baume's, Priestley's, Macquer's, Lavoisier's u. A. Ansichten über die Verschiedenheit der Gasarten . . 183
Bestimmung des specifischen Gewichts der Gase 186
Erkenntniß des wahren Verhältnisses der Gase zu den Dämpfen . . 187
Ansichten über die Constitution der Atmosphäre 188
Ueber die Verwandlung von Luft und Wasser in einander 188
Erkenntniß der wahren Zusammensetzung der atmosphärischen Luft . 189
Frühere Ansichten darüber, wie, und ob durch einen besondern Bestandtheil, die Luft bei dem Athmen wirkt 189

Seite
Sylvius de le Boë's Ansicht über das Athmen 190
Mayow's Ansichten über das Athmen, den Ursprung der thierischen Wärme und die Zusammensetzung der Atmosphäre 191
Willis' Ansichten über das Athmen und den Ursprung der thierischen Wärme 194
Boyle's Ansichten über die Zusammensetzung der Luft 195
Ansichten anderer Chemiker um 1700 über diesen Gegenstand . . . 196
Hales' Ansichten über die Atmosphäre 197
Boerhave's Ansicht über das Athmen und den Ursprung der thierischen Wärme 197
Priestley's Arbeiten über die Constitution der Atmosphäre 198
Entdeckung des Sauerstoffgases 199
Entdeckung des Stickstoffs durch Rutherford 200
Scheele's Arbeiten über die Constitution der Atmosphäre 200
Entdeckung des Sauerstoffs und des Stickstoffs 201
Lavoisiers Arbeiten über die Constitution der Atmosphäre 203

Nähere Erkenntniß des Sauerstoffs 206
Ueber frühere Darstellungen und über die Bereitung des Sauerstoffs . 206
Ueber sein Vermögen, das Brennen und Athmen zu unterhalten . . 207
Anwendung zur Hervorbringung großer Hitze 207
Ansichten über die Wirkung des Sauerstoffs bei dem Athmen . . 207
Ueber die Entwicklung des Sauerstoffs aus Pflanzen 208
Ueber den Sauerstoffgehalt der Atmosphäre (Eudiometrie) . . . 208
Ueber die verschiedenen Benennungen des Sauerstoffs 212
Theoretische Ansichten über den Sauerstoff 212

Nähere Erkenntniß des Stickstoffs 214
Ueber die Bereitung, die Eigenschaften und das Vorkommen des Stickstoffs 214
Ueber die verschiedenen Benennungen des Stickstoffs 214
Theoretische Ansichten über den Stickstoff 215
Angebliche Verwandlung des Wassers in Stickgas 216

Stickstoff; Salpetersäure; Ammoniak.

Erkenntniß der salpetersauren Verbindungen 219
Salpeter. Bekanntwerden desselben 219
Benennung desselben; Unterscheidung zwischen sal nitri und nitrum . 220
Ueber das Vorkommen und die Darstellung desselben 221
Erkenntniß seiner Eigenschaften 222
Ansichten über seine Zusammensetzung und Entstehung 223
(Schießpulver, Knallpulver, Schmelzpulver) 225
Salpetersäure; Darstellung 225
Benennungen derselben 228
Vorkommen 229
Eigenschaften derselben 229
Ansichten über ihre Constitution 230
Stickoxyd 232
Salpetrige und Untersalpetersäure; rauchende Salpetersäure 233
Stickoxydul 236

Erkenntniß des Ammoniaks und seiner Verbindungen . . . 236
Ueber das sal ammoniacum der Alten 237
Uebertragung des Namens sal ammoniacum auf den Salmiak . . . 237
Salmiak; Benennungen desselben 239
Angaben über seine Bereitung 239
Ansichten über seine Constitution 241
Ammoniak; Bekanntwerden und Darstellung des flüchtigen Alkali's 242
Benennung desselben 244
Unterscheidung des milden und des ätzenden Ammoniaks 245

Seite
Erkenntniß der auszeichnenden Reactionen des flüchtigen Alkali's . . 245
Frühere Wahrnehmungen über das Vorkommen u. d. Bildung desselben 246
Entdeckung des Ammoniakgases 246
Ansichten über die Constitution des Ammoniaks 246
Salpetersaures und schwefelsaures Ammoniak 250
Schwefelammonium 250

Wasser; Wasserstoff.

Einleitung 252
Ansichten über die Verwandlung des Wassers in Erde . . 253
Ansicht, daß der Quarz verwandeltes Wasser sei 253
Ueber die alchemistische Verwandlung des Wassers in Stein 254
Ueber die Verwandlung des Wassers in Erde durch Wärme 254
Boyle's, Borrichius', Boerhave's, E. J. Geoffroy's, Eller's, Pott's, Marggraf's, Leidenfrost's, le Roy's, Lavoisier's, Demachy's, Achard's, Scheele's, Wallerius', Fontana's, Dalberg's Untersuchungen und Ansichten.
Ueber die Verwandlung des Wassers in Erde bei der Vegetation . . 258
Erkenntniß der Zusammensetzung des Wassers 259
Wasserstoff; Erkenntniß seiner Eigenschaften 260
Benennungen desselben 262
Verwechselung desselben mit anderen entzündlichen Gasen 262
Ansichten über seine Constitution 263
Beobachtungen über die Verbrennung des Wasserstoffs 264
Entdeckung, daß Wasser das Product der Verbrennung des Wasserstoffs ist 265
Macquer's und de la Metherie's erste Wahrnehmung der Wasserbildung 265
Lavoisier's frühere Untersuchungen über das Verbrennungsproduct des Wasserstoffs 266
Watt's Ansichten über die Wasserbildung 266
Cavendish's Entdeckung, daß nur Wasser sich bei der Verbrennung des Wasserstoffs bildet 267
Lavoisier's Versuche hierüber 267
Untersuchung, wem das Verdienst dieser Entdeckung angehört . . . 268
Bestätigung, daß Wasser aus Sauerstoff und Wasserstoff zusammengesetzt ist 270
Ermittelung der quantitativen Zusammensetzung des Wassers . . . 272
Erklärung der Wasserstoffentwicklung bei Lösung von Metallen . . 273
Zerlegung des Wassers durch Elektricität 274
Erklärung der Wasserbildung bei der Verbrennung von Weingeist u. s. w. 274
Widersprüche geg. d. Zusammensetzung d. Wassers u. Widerlegung derselben 274
Irrige Ansichten, die aus der Salpetersäurebildung bei der Vereinigung unreinen Wasserstoffs und Sauerstoffs hervorgingen . . . 277

Wasserstoffsuperoxyd 278

Kohlenstoff und Verbindungen desselben.

Einleitung 279
Kohlensäure; Erkenntniß derselben; Libavius', van Helmont's, Fr. Hoffmann's, Black's, Macbride's, Cavendish's, Bergman's u. A. Beobachtungen 279
Benennungen 284
Ansichten über ihre Constitution 285
Lavoisier's Entdeckung ihrer Bestandtheile 286
Ansichten der letzten Phlogistiker 287
Kohlenstoff 288
Organische Kohle; Zusammensetzung und Absorptionsvermögen derselben 288
Graphit 289
Diamant 290

Seite

Kohlenoxyd; frühere Wahrnehmungen desselben; Priestley's, Woodhouse's, Cruikshank's, Clément's und Désormes', Berthollet's u. A. Beobachtungen und Ansichten 293
Kohlenwasserstoff 296

Schwefel; Phosphor; Selen.

Schwefel und seine Verbindungen 301
Schwefel, Schwefelmilch, Schwefelblumen; ältere Ansichten über die Natur des Schwefels 301
Schwefelsäure; Darstellung 303
Eigenschaften 306
Vorkommen 306
Ansichten über die Constitution des Schwefels und der Schwefelsäure 307
Phlogistische Ansicht 307
(Erklärung der Bildung des Schwefels auf nassem Wege) . . . 309
Antiphlogistische Ansicht 309
Spätere Untersuchungen, ob der Schwefel unzerlegbar sei 310
Wasserfreie Schwefelsäure 311
Schweflige Säure; frühere Wahrnehmungen darüber 313
Unterscheidung derselben von der Schwefelsäure 314
Unterschweflige Säure 316
Unterschwefelsäure 317
Schwefelwasserstoff 317
Wasserstoffschwefel 319
Schwefelkohlenstoff 320
Schwefelmetalle 322
Aelteste Angabe ihrer Darstellung 322
Erkenntniß des Schwefels in den natürlichen 322
Erkenntniß der verschieden großen Verwandtschaft des Schwefels zu Metallen 324
Ansichten über ihre Constitution 324
Wahrnehmung der Feuererscheinung bei ihrer Bildung 325

Phosphor und seine Verbindungen 327
Phosphor; früherer Begriff dieses Wortes 327
Entdeckung des eigentlichen Phosphors 327
Darstellung desselben 329
Vorkommen desselben 330
Benennung desselben 331
Ansichten über den Phosphor und die Phosphorsäure; Erkenntniß der letztern 331
Entdeckung der anderen Oxydationsstufen des Phosphors 334
Phosphorwasserstoffgas 334
Phosphorglas 335
Phosphorsaures Natron-Ammoniak und phosphorsaures Natron . . 336
Phosphormetalle 337

Selen und seine Verbindungen 338

Boron und seine Verbindungen 339

Borax; frühere Ansichten über seine Bereitung 339
Ansichten über seine Constitution; Borarsäure 341
Boron 344

Seite

Chlor; Fluor; Jod; Brom.

Chlor und seine Verbindungen 345
Kochsalz 345
Salzsäure; Bereitung 346
Eigenschaften und Benennung 347
Salzsaures Gas 348
Königswasser 349
Chlor 350
Anwendung zum Bleichen 351
Chlormetalle 351
Ansichten über die Constitution der Chlorverbindungen 353
Aeltere Ansichten über die Salzsäure 353
Scheele's Ansicht über Chlor und Salzsäure 353
Lavoisier's Ansicht über die Salzsäure 353
Berthollet's Ansicht über das Chlor 353
Ansichten über das Radical der Salzsäure um 1800 354
Berichtigung der Ansichten über die Salzsäure und das Chlor durch Gay-Lussac und Thenard 355
Aufstellung der chloristischen Theorie durch H. Davy 356
Vertheidigung der antichloristischen Theorie 357
Allgemeine Anerkennung der chloristischen Theorie 360
Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff 362
Chlorsäure und Salze derselben 362
Unterchlorsäure 364
Ueberchlorsäure 364
Euchlorine 364
Unterchlorige Säure, Chloralkalien 365
Verbindungen des Chlors mit anderen Körpern . . . 366
Chlorschwefel, Chlorphosphor, Chlorselen, Chlorstickstoff, Chlorboren 366
Elaylchlorür, Chlorkohlenoxyd, Chlorkohlenstoff 366

Fluor und seine Verbindungen 367
Flußspath 367
Flußsäure und andere Fluorverbindungen 368

Jod und Brom 372

Säuren; Alkalien und Erden; Salze.

Einleitung.

Ehe wir uns zu den genaueren Angaben wenden können, wie ſich die chemiſche Erkenntniß der einzelnen Subſtanzen entwickelte, müſſen wir zuvor noch betrachten, in welcher Weiſe ſich die Anſichten über einige allgemeinere vorzüglich wichtige chemiſche Begriffe heranbildeten. Wir wollen hier zunächſt unterſuchen, welche Meinungen den jetzigen in Betreff der Begriffe von Säure, Baſis und Salz vorausgegangen ſind.

In wenigen Abſchnitten der Chemie zeigt ſich eine Aufeinanderfolge ſo entgegengeſetzter und widerſprechender Anſichten, als in denen über Säure, Alkali und Salz. Die Eintheilung dieſer Körper, die Feſtſtellung der Merkmale einer jeden Klaſſe, die Frage nach der Entſtehung derſelben, die Erforſchung der Urſachen, auf welchen die auszeichnenden Eigenſchaften jeder Klaſſe beruhen, beſchäftigte die Chemiker lange und vielfach; jeder Schritt, welcher in der theoretiſchen Erkenntniß dieſer Subſtanzen vorwärts gethan wurde, mußte durch harten Kampf gegen lange gehegte Vorurtheile erſtritten werden, und als das Reſultat aller dieſer Bemühungen ſehen wir jetzt, daß in Betreff der wichtigſten Fragen heute noch keine definitive Entſcheidung erfolgt iſt, daß ſtets nur Widerſprüche ſich erhoben und geltend zu machen wußten, ſo oft man auch über die bedeutendſten theoretiſchen Probleme zu ganz befriedigend ſcheinenden Anſichten gekommen zu ſein glaubte.

Verhältnißmäßig ſpät erſt knüpft ſich an die Betrachtung der eben in Rede ſtehenden Begriffe die Wichtigkeit, welche ihr jetzt zukommt. Spät erſt erkannte man die empiriſche Zuſammenſetzung der Säuren, der Baſen, der Salze; der neueren Zeit gehören die Discuſſionen über ihre rationelle Conſtitution an. In den früheren Perioden der Chemie konnte von ſolchen Forſchungen weniger nur die Rede ſein; aus dieſen Zeiten haben wir hauptſächlich zu berückſichtigen, welche claſſificatoriſchen Anſichten man hinſichtlich jener Begriffe hegte, welche Körper man zu den Salzen, welche man zu den Säuren und zu den Alkalien und Erden rechnete.

Einleitung. Am ſpäteſten unter dieſen Körpern lernte man die Säuren als eine eigene große Klaſſe analoger chemiſcher Subſtanzen kennen; am früheſten ſind ziemlich beſtimmte Anſichten ausgeſprochen über die Salze. Als die Chemie einigen Aufſchwung nahm, wurde der Begriff »Salz« der allgemeinere, als deſſen Unterabtheilungen man Säuren, Alkalien und die eigentlichen, jetzt noch ſo bezeichneten, Salze unterſchied. Wir haben alſo zuerſt die Entwicklung des Begriffs Salz in ſeiner allgemeinſten Bedeutung zu betrachten, und zuzuſehen, wie ſich die genannten Unterabtheilungen ſpäter in ſelbſtſtändiger Bearbeitung ausbildeten.

Erſte allgemeine Bedeutung des Begriffs Salz. Der Begriff eines Salzes, wie er ſich am früheſten in Beziehung zu chemiſchen Kenntniſſen entwickelte, geht von der Betrachtung des Kochſalzes aus. Der lateiniſche Name Sal ſoll nach einigen von einer Eigenſchaft des letzteren Körpers entlehnt ſein, wie Iſidorus (ein ſeviliſcher Biſchof, der im Anfang des 7. Jahrhunderts lebte und XX L. originum ſchrieb) berichtet; hiernach würde jenes Wort von exsilire abſtammen, wegen des Decrepitirens des Kochſalzes in dem Feuer: Quidam dictum putant, quod in igne exsiliat. Andere aber leiten nach Iſidorus das Wort sal von salum oder sol ab, weil es aus dem Meer entſtehe, oder unter dem Einfluß der Sonne ſich bilde. Alii sal a salo et sole vocatum existimant. Nam aquis maris sponte gignitur spuma in extremis littoribus vel scopulis derelicta et sole decocta.

Diejenigen Körper, welche mit dem Kochſalz Aehnlichkeit haben, bezeichnete man ſchon in früher Zeit gleichfalls mit dem Namen des erſtern; mehr indeß, weil man ihre weſentliche Verſchiedenheit von demſelben nicht kannte, als wegen der bewußten Erkenntniß einer gewiſſen Analogie zwiſchen ihnen. Die Meteorologika des Ariſtoteles enthalten ſchon eine Stelle, wo das, was ſich aus der abgedampften Lauge von Holzaſche beim Erkalten abſetzt, geradezu als Salz bezeichnet wird (vergl. Kali). So zählen auch Dioskorides und nach ihm Plinius unter den verſchiedenen Arten des Salzes eine auf, welche mildes fixes Alkali war; was bei ihnen ἄνθος ἁλὸς, flos salis, genannt und bei dem gewöhnlichen Salz abgehandelt wird, war höchſtwahrſcheinlich unreine Soda. Etwas dem Salze Analoges findet Plinius in dem Alumen, das bei ihm salsugo terrae, das Salzartige der Erde, genannt wird. Damals bereits wurde über den Begriff des Salzes die Anſicht ausgeſprochen, welche bis zu dem Ende des vorigen Jahr-

hunderts die herrſchende blieb, daß nämlich jedes Salz durch Auflöslichkeit charakteriſirt werde, daß jedes Salz das Product einer Auflöſung durch Abſcheidung des Auflöſungsmittels ſei. Sal omnis aut fit, aut gignitur, ſagt Plinius, utrumque pluribus modis, sed causa gemina, coacto humore aut siccato. Frühere allgemeine Bedeutung des Begriffs Sal

Welche Ausdehnung dem Begriffe Salz von den arabiſchen Chemikern beigelegt worden ſein mag, iſt nicht ohne Einſicht in die arabiſchen Manuſcripte ihrer Schriften zu entſcheiden, da es hier zu ſehr auf den Gebrauch eines beſtimmten Wortes ankommt, als daß ſich aus den viel ſpäteren lateiniſchen Ueberſetzungen darüber etwas Sicheres entnehmen ließe. In dieſen letztern kommt übrigens die Bezeichnung Salz oft vor; ſie wird dem gewöhnlichen Kochſalz, der Pottaſche, dem Salmiak und ähnlichen Körpern beigelegt, und auch von metalliſchen Salzen iſt hier bereits die Rede. An einigen Stellen der Summa perfectionis magisterii von Geber wird ſogar ſchon beſtimmt behauptet, alles Salzige (oder Alaunartige) werde an ſeiner Auflöslichkeit erkannt: Omne, quod solvitur, necesse est salis aut aluminis vel eorum consimilium naturam habere, und: Ex operibus naturae probare possumus, sola salium et aluminum et similium naturam servantia solubilia esse. — Bei dem oben erwähnten Iſidorus im 7. Jahrhundert wird das gewöhnliche Salz mit dem Alaun, der Soda, dem Vitriol und ähnlichen Subſtanzen gemeinſchaftlich in Einem Kapitel, de glebis ex aqua, über die aus dem Waſſer ſich ausſcheidenden erdigen Körper, abgehandelt, wonach man für ſie die Auflöslichkeit gleichfalls als etwas Gemeinſames erkannt hatte. Bei den abendländiſchen Alchemiſten des 13. bis 15. Jahrhunderts werden ſchon viele noch jetzt als Salze anerkannte Subſtanzen unter dieſem Namen zuſammengefaßt; bei Raymund Lull, Albertus Magnus und ihren Zeitgenoſſen kommen die Benennungen sal marinum, sal petrae oder nitri, sal armoniacum und ähnliche oft vor; bei dem Erſtern wird auch als sal der Niederſchlag bezeichnet, welchen der Harngeiſt mit Weingeiſt hervorbringt; zugleich findet ſich bei Allen ſchon die Bezeichnung sal vegetabile für Pottaſche, welche Anlaß gab, die Alkalien überhaupt als eine Unterabtheilung der Salze zu betrachten. Bei Baſilius Valentinus finden ſich ſolche Benennungen gleichfalls oft; die Metallſalze faßt er aber beſonders unter dem gemeinſamen Namen der Vitriole zuſammen.

Von Baſilius Valentinus an gewinnt der Begriff eines Salzes

Die allgemeine Bedeutung des Begriffs Salz.

eine noch mehr erweiterte Bedeutung. Bisher hatte man unter dieſem Wort eine Klaſſe von Körpern verſtanden, die offenbar analoge Eigenſchaften beſitzen und für welche auch ſpäter wirklich analoge Zuſammenſetzung gefunden wurde; jetzt wurde dieſes Wort einem allgemeinen chemiſchen Princip als Bezeichnung beigelegt; man benannte damit das fixe Unverbrennliche der Körper überhaupt. Wir haben dieſe Ausdehnung des Begriffs Salz ſchon im I. Theil (Seite 88 und 97) und bei der Geſchichte der Anſichten über die Elemente (II. Theil, Seite 272) beſprochen. Paracelſus vorzüglich brachte ſie in Aufnahme, allein wie er einerſeits dadurch den Begriff Salz unbeſtimmter und undeutlicher machte, ſo erkannte er doch andererſeits wieder richtig einige von ſeinen nächſten Vorgängern den eigentlichen Salzen nicht zugezählte Körper als dahin gehörig. So ſprach er namentlich zuerſt beſtimmt aus, daß der Vitriol und der Alaun Salze ſeien. Der Begriff des Salzes erweiterte ſich bald noch mehr, indem man Säuren darſtellen lernte, welche kryſtalliſirt und löslich ſind, z. B. die Benzoëſäure. Man legte dieſen den Namen eines Salzes bei, und gab dadurch Anlaß, daß man ſpäter alle ihnen analogen Körper, auch die Mineralſäuren, zu den Salzen rechnete.

Andere Chemiker des 16. Jahrhunderts, welche ſich gewagten Speculationen weniger hingaben, beachteten nicht die abſtracte Bedeutung, welche von Paracelſus mit dem Begriff Salz verbunden worden war, ſondern bezeichneten einfach als Salze alle chemiſchen Verbindungen, die dem gewöhnlichen Salz ähnlich ſind, und namentlich Löslichkeit im Waſſer und Geſchmack beſitzen. So ſtellte Paliſſy in ſeiner Abhandlung »des sels divers« den Salpeter, die verſchiedenen Vitriole, den Alaun, den Borax, den Zucker, den Sublimat, den Weinſtein und den Salmiak mit dem Kochſalz als Salze zuſammen. Bei Agricola werden die Salze, deren Darſtellung im Großen er lehrt (Kochſalz, Alaun, Salpeter und Vitriol), gemeinſchaftlich succi concreti, eingedickte Flüſſigkeiten, genannt, was an Plinius' und Iſidorus' Auffaſſungsweiſe erinnert.

In dem 17. Jahrhundert war einige Confuſion in die chemiſche Bedeutung des Wortes Salz gekommen, inſofern man darunter bald das hypothetiſche Element, bald darſtellbare Körper begriff. Die verſchiedenen Chemiker jener Zeit gebrauchen es daher in ſehr verſchiedenem Sinne. Lemery verſteht in ſeinem Cours de chymie (1675) unter Sel principe das, was einem Körper die Conſiſtenz und Schwere giebt. Während er ſo der Anſicht

des Paracelsus über das Salz als einen für sich nicht darstellbaren Grundstoff sich nähert, weicht er wieder davon ab, indem er als Unterabtheilungen darstellbare chemische Körper, fixes Salz, flüchtiges Salz und wesentliches Salz (das der Pflanzen, welches aus dem ausgepreßten Saft krystallisire) angiebt. Ganz den Paracelsischen Grundstoff hat aber Becher im Auge, und versteht unter Salz nur das fixe Unverbrennliche, mit anderen Worten das Mineralische, wenn er im I. Supplement zu seiner Physica subterranea (1671) sagt: Per salem intelligo omnem terram, lutum, limum, saxum, lapidem, silicem, calcem, arenam, glaream. Undeutlich ist Kunkel, der in seinen »Chymischen Anmerkungen, darin gehandelt wird von denen Principiis chymicis (1677)« das Laugensalz als das Prototyp der Salze zu betrachten scheint, und diesem zwar Kochsalz und Salpeter zurechnet, da sich in ihnen Gehalt an Laugensalz nachweisen lasse, bei Vitriol und Alaun aber Anstand nimmt, weil in ihnen nichts Laugensalzähnliches aufzufinden sei.

Früherer allgemeiner Bedeutung des Begriffs Salz

Boyle bestritt die Ausdehnung des Begriffs Salz zur Bezeichnung eines hypothetischen Elementes aller Körper; zur Erkenntniß der Natur der eigentlichen Salze trug er, wie wir gleich nachher sehen werden, Vieles bei, allein die schärfere Begriffsbestimmung, was überhaupt Salz zu nennen sei, wurde durch ihn weniger gefördert. — Stahl brachte noch größere Unbestimmtheit in die Ansichten hierüber; seine Meinung, daß Säuren, Salze, Erden und Alkalien analoge Stoffe seien und in einander übergeführt werden können, ließ das Wort Salz zu einer ganz willkürlichen Bezeichnung für jede chemische Verbindung werden. (Ungeachtet dessen, daß er auch die Säuren, also flüchtige Körper, zu den Salzen rechnet, äußert er doch auch manchmal Ansichten, welche an den früheren alchemistischen Begriff des Wortes Salz, als Bezeichnung für das fixe Unverbrennliche, erinnern. In seinen »Zufälligen Gedanken und nützlichen Bedenken über den Streit von dem sogenannten sulphure« (1718) z. B. scheint er die flüchtigen Salze als gar nicht existirend zu betrachten, denn er meint: »der Geburtsbrief der flüchtigen Salze müßte wohl an eben demjenigen Orte gesucht werden, wo man sich um das Geschlechtsregister der kleinen arabischen Könige zu befragen hätte, die in der Turba Philosophorum*) angegeben zu befinden.«) Wie vag die Bedeutung des Wortes

*) Die Turba Philosophorum ist eine alchemistische Schrift, wahrscheinlich aus

Die allgemeine Bedeutung des Begriffs Salz.

Salz damals war, kann man daraus entnehmen, daß bei Newton ſogar das Waſſer zu den Salzen gezählt wird (Aqua, quae est sal admodum fluidus et saporis expers, ſagt er [1701] in ſeiner Optice).

Den Begriff des Salzes beſtimmte Boerhave 1732 in der Weiſe, wie er bis gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts angenommen blieb. In ſeinen Elementis Chemiae betrachtet er die Auflöslichkeit, die Schmelzbarkeit oder Flüchtigkeit, und den Geſchmack als die weſentlichſten Kennzeichen eines Salzes. Sal vocatur corpus, quod aqua potest dilui, igne autem fundi, si non avolat prius in auras, quodque gustum humanum afficere valet eo sensu quem saporem appellant. Die Salze theilt nun Boerhave ein in salia alcalina, salia acida, salia sic dicta jam neutra und salia composita; unter den letzteren verſtand er die aus Säuren und Alkalien entſtehenden Producte, jedoch mit Einſchränkungen, von denen unten bei der Geſchichte der Neutralſalze die Rede ſein wird. Die kryſtalliſirten Verbindungen eines Metalls mit Säuren erkannte er nicht unbedingt als Salze an; die Vitriole namentlich rechnete er zu den Halbmetallen.

Dieſe Betrachtungsweiſe blieb nun längere Zeit die herrſchende, nur wurden bald auch die Verbindungen der Metalle mit Säuren den eigentlichen Salzen zugezählt, da ihnen die hauptſächlichſten Kennzeichen derſelben, Geſchmack und Löslichkeit, gleichfalls zukommen. Die letztere beſtimmte jetzt vorzugsweiſe, welcher Körper ein Salz, welcher es nicht zu nennen ſei. Bergman entſchied ſich dahin, daß jede Subſtanz, die den Geſchmack afficire, ein Salz zu nennen ſei, wenn ſie ſich in weniger als dem Fünfhundertfachen ihres Gewichts von reinem ſiedendem Waſſer löſe; Kirwan zog die Grenze enger, indem er Löslichkeit in weniger als dem Zweihundertfachen von ſiedendem Waſſer als das Kennzeichen eines Salzes betrachtete. Des Erſtern Ausſpruch vertheidigte noch 1795 Hildebrandt, obgleich man damals ſchon ziemlich allgemein die Inconſequenz einſah, welche aus einer ſolchen Beſtimmung hervorging, daß hiernach z. B. zwar das ſalpe-

---

dem 13. Jahrhundert, in welcher die hauptſächlichſten Anſichten der Alchemiſten dargeſtellt ſind, welche in großer Menge perſönlich redend, unter meiſt fingirten Namen, wie Acsubokes, Erictes, Socrates, Bacoscus u. a., aufgeführt werden. Die arabiſch klingenden Namen hielten ſpätere Alchemiſten für die arabiſcher Weiſen oder gar Herrſcher.

trsaure Blei ein Salz iſt, aber nicht das ſchwefelſaure, daß ebenſo der Schwerſpath nicht zu den Salzen zu rechnen wäre, u. ſ. w.

Immer deutlicher trat die Zweckmäßigkeit des Vorſchlages hervor, die Benennung Salz auf die Subſtanzen einzuſchließen, welche man ſchon früher als Mittelſalze oder zuſammengeſetzte Salze von den ſauren und den alkaliſchen Salzen unterſchieden hatte, auf die Subſtanzen, welche aus einer Säure und einer Baſis zuſammengeſetzt ſind. Dieſer Vorſchlag ging hauptſächlich aus den Entdeckungen hervor, welche Lavoiſier über die Zuſammenſetzung der Säuren machte; indem er dieſe als eine eigenthümliche Klaſſe analoger Verbindungen hinſtellte, trennte er ſie zugleich, auch in der Benennung, von den Salzen, und damit war zu einer abgeſonderten Betrachtung der Säuren, Salze und Alkalien Veranlaſſung gegeben. Nur langſam drang indeß dieſe Beſchränkung des Begriffs Salz durch; ſo rechnete Fourcroy in ſeinen Elements d'histoire naturelle et de chimie noch 1793 die Säuren, Alkalien und alkaliſchen Erden zu den Salzen, und unterſchied jene als sels primitifs von den sels composés, den eigentlichen Salzen. In Deutſchland war es unter den bedeutenderen Chemikern zuerſt Trommsdorff, welcher den Alkalien und Säuren den Charakter eines Salzes abſprach, und als ein ſolches nur eine Zuſammenſetzung von Säuren und Baſen anerkannte. Die Chemiker, welche ihre Ausbildung unabhängig von Lavoiſier's Einfluß erhalten hatten, hingen meiſt an der alten Claſſification noch feſt; ſo z. B. blieb Gren ein Anhänger derſelben. Erſt in dem Anfange des jetzigen Jahrhunderts wurde die Bezeichnung Salz den Subſtanzen ausſchließlich beigelegt, welche man als aus Säure und Baſis gebildet betrachtete.

Trennung der S tren und Alk von den Salz

Wir haben in dem Vorhergehenden angegeben, wie früher der Begriff Salz unbeſtimmt war, wie man lange die Säuren und Alkalien mit den eigentlichen Salzen zuſammenwarf, und erſt ſpät dieſe Begriffe ſchärfer ſonderte. Eine genauere Einſicht in Betreff des letztern Punktes ergiebt ſich indeß erſt bei der Betrachtung, wie für jede einzelne Klaſſe dieſer Körper ſich die Kenntniſſe genauer feſtſtellten, und hierzu wollen wir jetzt übergehen.

Entwicklung der Kenntniſſe über die Säuren.

Alte Erkenntniß der Substanzen.

Die einzige Säure, von welcher die Alten Kenntniß hatten, war der Eſſig. Den Begriff »ſauer« überhaupt bezeichneten die Griechen und die Römer entweder genau mit demſelben Wort, wie den Eſſig, oder mit einem nahe verwandten ὄξος Eſſig, ὀξύς ſauer; acetum Eſſig, acidus ſauer). In chemiſcher Beziehung findet ſich bei Dioskorides Nichts mitgetheilt, was die Eigenſchaften des Eſſigs als einer Säure charakteriſire; bei Plinius nur, daß der Eſſig, auf (kalkige) Erde gegoſſen, ein Aufſchäumen hervorbringe. Dieſes Aufbrauſen des Eſſigs war ſchon den Iſraeliten bekannt geweſen; in den Sprüchwörtern Salomo's iſt ſchon davon ein Gleichniß entlehnt, in ähnlichem Sinne, wie noch jetzt der Ausdruck Aufbrauſen Gebrauch findet (»Wer einem böſen Herzen Lieder ſingt, das iſt wie ein zerriſſen Kleid im Winter, und Eſſig auf der Kreide,« überſetzte Luther). Die auflöſende Kraft des Eſſigs auf mancherlei mineraliſche Subſtanzen hatte man gleichfalls bemerkt; bekannt iſt die von Plinius mitgetheilte Erzählung, daß Cleopatra, um die Wette zu gewinnen, in einer Mahlzeit eine Million Seſtertien zu verzehren, Perlen von noch größerm Werth in Eſſig aufgelöst und die Flüſſigkeit getrunken habe. Von der Wahrnehmung, daß der Eſſig einzelne Mineralien auflöst, ſcheint auch die übertriebene Vorſtellung herzurühren, die man ſich im Alterthum von ſeiner zerſtörenden Kraft auf alle Felsarten machte, wie denn Livius und Plutarch berichten, daß Hannibal auf ſeinem Zug über die Alpen die Felſen vermittelſt Eſſigs weggeräumt habe, und Vitruv namentlich angiebt, daß Kieſelfelſen, welche weder Feuer noch Eiſen angreife, erhitzt und mit Eſſig benetzt davon aufgelöst werden.

Bemerkt war alſo zur Zeit des Anfangs unſerer Zeitrechnung von dem Eſſig, der damals allein bekannten Säure, die Fähigkeit, mit gewiſſen Steffen ein Aufbrauſen zu bewirken, und ſich mit gewiſſen Körpern zu Auflöſungen zu verbinden. Dieſe Merkmale gewinnen an Wichtigkeit und wurden zu Kennzeichen einer eigenen großen Klaſſe von Körpern, als man andere Subſtanzen darſtellen lernte, welchen gleiche Eigenſchaften zukommen.

Der erſten Vermehrung der Kenntniſſe über die Säuren begegnen wir bei den Arabern; Geber kennt die Bereitung des Scheidewaſſers und ſpricht undeutlich von der Schwefelſäure. Die Alchemiſten des Abendlands fügten der Lehre von den Säuren neue vorbereitende Arbeiten hinzu; Baſilius Valentinus entdeckte die Bereitung der Salzſäure und verbeſſerte die der Schwefelſäure. Wir wollen hier nicht alle Säuren ihrer Entdeckung nach zuſammenſtellen; für unſern Zweck genügt die Erinnerung, daß die Kenntniß organiſcher Säuren von 1600 an zunahm, wo Turquet de Mayerne um 1608 die Benzoëſäure, Oswald Croll zu derſelben Zeit die Bernſteinſäure kennen lehrte. Auf die Exiſtenz animaliſcher Säuren lenkten Hiärne's Beobachtungen über die Ameiſenſäure um 1700 die Aufmerkſamkeit der Chemiker. In dem 18. Jahrhundert gewann die Kenntniß der Säuren neue Ausdehnung; Stahl zeigte an dem Vitriolöl und der ſchwefligen Säure, daß aus einer Säure durch Veränderung ihrer Miſchung eine neue Säure entſtehen kann; Homberg fügte den bisher bekannten mineraliſchen Säuren 1702 das Sedativſalz hinzu, und die Phosphor- und die Kohlenſäure wurden bald als gleichfalls dahin gehörig erkannt; Scheele zeigte endlich, daß es Säuren mit metalliſcher Grundlage gebe, und vergrößerte bedeutend die Zahl der bekannten organiſchen Säuren. Ueber die Entdeckung und das Studium jeder einzelnen Säure werde ich in dem Folgenden noch beſonders handeln; hier war nur die Erkenntniß der hauptſächlichſten Subſtanzen dieſer Art, welche die erſten Anhaltspunkte zur Erkenntniß ganzer Klaſſen von Körpern abgaben, zu berühren.

Erkenntniß der verſchiedenen Art von Säuren

Die gemeinſamen Kennzeichen, an welchen man die Säuren als zuſammengehörende Körper beſtimmen lernte, wollen wir nun beſprechen. Schon oben haben wir der Beobachtungen erwähnt, die man hinſichtlich des Auflöſungsvermögens der erſten bekannten Säure, des Eſſigs, gemacht hatte. Daß alle Säuren kräftige Auflöſungsmittel ſind, ließ ſie zuerſt zuſammenſtellen. Bei Geber wird die Salpeterſäure immer geradezu als aqua dissolutiva bezeichnet, und ebenſo die durch Deſtillation des Alauns erhaltene Flüſſigkeit.

Definition der Säuren.

Sehr ſpät erſt ſtudirte man die anderen, jetzt noch vorzüglich berückſichtigten, Kennzeichen, welche entſcheiden laſſen, ob ein Körper eine Säure iſt. Tachenius in ſeiner Antiquissimae medicinae Hippocratis clavis

Definition der Säuren.

(1668) machte vorzüglich darauf aufmerksam, daß der wesentliche Charakter einer Säure darin bestehe, daß sie sich mit Alkalien zu Salzen verbinde, und erklärte demgemäß bereits die Kieselerde für eine Säure. Genauer noch nach allen Seiten charakterisirte Boyle die Säuren, nach ihrer auflösenden Kraft, die sie auf verschiedene Körper mit verschieden großer Energie ausüben, und nach ihren Eigenschaften, Schwefel und andere Substanzen, die in Alkali gelöst sind, aus ihrer Auflösung niederzuschlagen; ferner dadurch, daß sie die blaue Farbe vieler Pflanzen in Roth und die rothe anderer Pflanzen in Hochroth verwandeln, daß sie die durch die Alkalien veränderten Pflanzenfarben wieder herstellen, und endlich, daß sie ihre hervorstechendsten Eigenschaften durch Vereinigung mit Alkalien verlieren, wobei sie Mittelsalze bilden. Diese Kennzeichen der Säuren bleiben nun stets die als gültig betrachteten, und werden zur Definition dieser Klasse von Körpern angewandt. Ich gebe aus den folgenden Zeiten beispielshalber noch die Aussprüche einiger Chemiker, welche Substanzen, über deren saure Natur man ungewiß war, betreffen. Fr. Hoffmann erklärte 1723, der spiritus mineralis der Gesundbrunnen (die Kohlensäure) sei saurer Natur, weil er in Wasser aufgelöst den Lackmus röthet. Bergman gab 1774 als überzeugende Beweise dafür, die Kohlensäure als eine Säure zu betrachten, die Umstände an, daß ihre Auflösung in Wasser sauer schmeckt und Lackmus röthet, daß sie selbst mit Alkalien sich zu krystallisirten Salzen verbindet, und daß sie zugleich die ätzenden Eigenschaften der Alkalien aufhebt.

Kenntniß der verschiedenen Stärke der Säuren.

Wir wollen noch Einiges über die Erkenntniß der verschiedenen Stärke der Säuren anführen. Glauber's Furni novi philosophici (1648) enthalten die ersten allgemeineren Angaben in Beziehung hierauf, daß nämlich die Schwefelsäure die Substanzen, welche in Salzsäure oder Salpetersäure gelöst sind, von diesen abscheidet und mit sich vereinigt; Tachenius sprach in seiner Antiquissimae medicinae Hippocratis clavis (1668) schon über die Säuren von ungleicher Stärke allgemein aus, daß die stärkere die schwächere aus ihren Verbindungen verdränge; Boyle und Stahl kannten gleichfalls die verschiedene Stärke der verschiedenen Mineralsäuren recht gut. Aus den von Homberg 1699 angestellten Versuchen über die Gewichtszunahme einer gewissen Menge Potasche, wenn sie mit einer Säure gesättigt und entwässert wird (die ich in dem II. Theile, Seite 355, mitgetheit habe), schloß man, daß alle Säuren in Beziehung auf ihre Stärke

darin beſonders verſchieden ſeien, daß dieſelben Gewichte von ihnen wirklich ſaures Weſen und Waſſer in ſehr ungleichen Verhältniſſen enthalten; daß der Eſſig eine ſchwächere Säure als die Schwefelſäure iſt, weil in einer beſtimmten Gewichtsmenge des beſten Eſſigs weniger wirkliche Säure und mehr Waſſer enthalten iſt, als in derſelben Gewichtsmenge Schwefelſäure. Da nach Homberg's Verſuchen eine beſtimmte Menge Laugenſalz bei der Sättigung durch verſchiedene Säuren von ihnen nahe gleichviel wirklich ſaures Weſen aufnimmt, ſo ſchloß Boerhave 1732 daraus, alle Säuren ſeien in Bezug auf ihre ſättigende Kraft gleich ſtark; und er fragte, ob der Eſſig nicht eine ſo ſtarke Säure wäre, als das Vitriolöl, wenn man den erſtern mit einem ſo geringen Waſſergehalt darſtellen könnte, als das letztere. Dieſe Art von Betrachtungen ſetzten ſich ſpäter fort in Bergman's und Kirwan's Unterſuchungen über den Zuſammenhang zwiſchen der Größe der Verwandtſchaft der Säuren zu den Alkalien und den Gewichtsverhältniſſen, in denen ſie ſich neutraliſiren; wir haben darüber bereits im II. Theile, Seite 313 ff., berichtet.

Erkenntniß der verſchiedenen Stärke der Säuren.

Die erwähnten Verſuche von Homberg enthalten zugleich die erſte rationelle Unterſuchungsweiſe, den Gehalt an wirklicher Säure in einer Miſchung aus Säure und Waſſer zu beſtimmen. Damals auch bereits bediente man ſich des ſpecifiſchen Gewichts als eines Hülfsmittels, auf die größere oder geringere Stärke einer Säure zu ſchließen, allein nur zum Zweck einer annähernden Vergleichung; genaue Tabellen, welche für die wichtigſten Säuren das jedem Miſchungsverhältniß mit Waſſer zugehörige ſpecifiſche Gewicht angeben, conſtruirte zuerſt Kirwan; ſeine früheſten Reſultate finden ſich in den Philosophical Transactions für 1781 bis 1783, er erweiterte ſie in einer neuen Arbeit von 1791, und gab ſeinen Tabellen 1801 endlich die Form, in welcher ſie noch jetzt als die Kirwan'ſchen gebraucht werden.

Benennung der Säuren.

Hinſichtlich der Benennung der Säuren habe ich ſchon im Anfange dieſes Abſchnitts (Seite 8 und 9) einiges hierher Gehörige angeführt. Bei den Abendländern werden bis zum 18. Jahrhundert die Säuren, wie alle flüchtigen Körper, auch oft als spiritus bezeichnet, welches Wort alsdann geradezu Säure bedeutet. Iſt von Salpeterſäure die Rede, ſo bedeutet spiritus fumans die rauchende Salpeterſäure; und ebenſo bei andern Säuren. Ich hebe dies hervor, weil in einem neuern hiſtoriſchen Verſuch der Ausdruck

spiritus fumans in einem ſolchen Zuſammenhang mit als Zinnchlorid (welches als spiritus fumans Libavii benannt wurde) gedeutet wird, und ſolche Irrthümer zu den unrichtigſten Reſultaten in dem Verſtändniß älterer Schriftſteller führen müſſen.

Eintheilung der Säuren.

Was die Eintheilung der Säuren betrifft, ſo iſt die Unterſcheidung der mineraliſchen von den vegetabiliſchen und animaliſchen ſchon ziemlich lange üblich. Schon Boerhave theilt 1732 die Säuren ein in acida vegetantia und acida fossilia, indem er zu den erſteren die in Pflanzen fertig gebildet vorkommenden oder durch Gährung (auch an die Kohlenſäure erinnert er hier) oder durch Erhitzung aus Pflanzentheilen entſtehenden Säuren rechnet, zu den letzteren aber die im Mineralreiche vorkommenden Säuren zählt, die er zugleich noch dadurch von den vorhergehenden unterſcheidet, daß ſie zur Auflöſung der Metalle geſchickter ſeien, und beſonders durch die thieriſche Lebenskraft nicht verändert werden, was bei den vegetabiliſchen Säuren der Fall ſei. Thieriſche Säuren kennt Boerhave nicht. — Der Ausdruck »feſſile Säuren« ging bald in den »Mineralſäuren« über: Hellot unterſcheidet ſchon 1736 die Salzſäure, Salpeterſäure und Schwefelſäure als les trois dissolvants qu'on nomme acides minéraux. Dieſe Eintheilung blieb herrſchend: bei den Anhängern von Stahl's Schule, z. B. in dem Lehrbuche von Juncker (1730) finden ſich bald als eine eigene Klaſſe von Säuren noch die animaliſchen, als welche man damals beſonders die Säure in den Ameiſen anführte. Die genauere Unterſcheidung dieſer und der vegetabiliſchen Säuren von den mineraliſchen wird in der Geſchichte der organiſchen Chemie noch ausführlicher erörtert werden.

Mit dem Sturz der phlogiſtiſchen Chemie kommt zu dieſer, bisher allein üblichen, Eintheilungsweiſe der Säuren noch eine andere. Die Zuſammenſetzung der Säuren wird jetzt genauer unterſucht, und die Antiphlogiſtiker unterſcheiden Säuren mit bekanntem und mit unbekanntem Radical; die vegetabiliſchen und animaliſchen Säuren werden mit den unorganiſchen in Beziehung auf das Radical verglichen, und erſtere als Säuren mit zuſammengeſetztem, letztere als Säuren mit einfachem Radical unterſchieden. Dieſe Eintheilungen werden bei den Antiphlogiſtikern um 1790 etwa herrſchend.

Die Eintheilung in Sauerſtoff- und Waſſerſtoffſäuren datirt von 1812,

um welche Zeit die Exiſtenz der letzteren von den meiſten Chemikern zugegeben wurde.

Wenden wir uns jetzt zu dem Gegenſtande, der unter dem, was über die Säuren gearbeitet wurde, für die theoretiſche Chemie am wichtigſten iſt, zu den Anſichten über ihre Conſtitution, über die Urſache ihrer gemeinſamen und charakteriſtiſchen Eigenſchaften. Anſichten über Conſtitution d. Säuren.

Am früheſten finde ich eine hierher gehörige theoretiſche Anſicht bei Becher ausgeſprochen. Nach der durch ihn hauptſächlich in die Chemie eingeführten Methode zu generaliſiren, daß man nämlich die analogen Eigenſchaften verſchiedener Körper als auf einem Gehalt an einem gemeinſamen Beſtandtheil beruhend anſah, ſprach er auch in ſeiner Physica subterranea 1669 für die Säuren aus, daß ſie ihre ſaure Eigenſchaften einer Urſäure verdanken, als deren verſchiedenartige Verunreinigungen die verſchiedene Säuren gewiſſermaſſen zu betrachten ſeien. Alle Salze betrachtete Becher als Miſchungen einer elementaren Erde mit Waſſer; daraus entſtehe beſonders das Acidum primigenium oder universale, welches ſich mit elementarer Erde noch weiter verbindend die verſchiedenen Säuren hervorbringe. Dieſe Urſäure ſcheint er am reinſten in der Salzſäure, die aber noch mit kalkiger Erde verunreinigt ſei, gefunden zu haben; Acidum universale est spiritus salis, calcis terra alteratus, iſt der kürzeſte Ausſpruch, den er über dieſen Gegenſtand in dem oben angeführten Werke thut. (Die Salzſäure ſcheint übrigens ſchon Glauber für das urſprünglich allein ſaure Weſen, und die anderen Säuren als Verunreinigungen davon betrachtet zu haben; er iſt indeß in Bezug hierauf zu undeutlich, als daß ſich etwas Genaueres angeben ließe.) Becher.

Die mit Becher gleichzeitigen Chemiker berückſichtigten die Frage weniger, durch welche Urſache die gemeinſamen Eigenſchaften der Säuren hervorgebracht werden.

Sylvius de le Boë ſpricht ſich um 1660 bis 1670 in mehreren Schriften dahin aus, daß alles Aetzende und Scharfe dieſe Eigenſchaften nur von einem Gehalt an Feuermaterie habe, und daß ſomit die Säuren wie die Alkalien Feuer in ihrer Miſchung enthalten. — N. Lemery, den Anſichten getreu, die wir ihn über die Urſache der Affinitätserſcheinungen entwickeln ſahen (II. Theil, Seite 308 f.), ſucht dies Gemeinſame der Säuren darin, daß ihre Moleküle ſpitzig ſind, und die verſchiedenen Wir- Sylvius. Lemery.

Anſichten über die Conſtitution der Säuren. Lemery.

kungen der verſchiedenen Säuren in der verſchiedenen Geſtalt jener Spitzen. In ſeinem Cours de chymie (1675) drückt er ſich darüber folgendermaßen aus: Comme on ne peut pas mieux expliquer la nature d'une chose aussi cachée qu'est celle d'un sel (acide), qu'en admettant aux parties qui le composent des figures qui répondent à tous les effets qu'il produit, je dirai que l'acidité d'une liqueur consiste dans les particules de sels pointues, lesquelles sont en agitation, et je ne crois pas qu'on me conteste que l'acide n'ait des pointes, puisque toutes les experiences le montrent; il ne faut que le gouter pour tomber dans ce sentiment, car il fait des picottements sur la langue, semblables ou fort approchans de ceux qu'on recevrait de quelque matière taillée en pointes très-fines; mais une preuve demonstrative et convaincante que l'acide est composé de parties pointues, c'est que non seulement tous les sels acides se crystalisent en pointes, mais toutes les dissolutions de matières differentes faites par les liqueurs acides, prennent cette figure dans leur crystalisation; ces crystaux sont composéz de pointes différentes en longueur et en grosseur les unes des autres, et il faut attribuer cette diversité aux pointes plus ou moins aigues des différentes sortes d'acide; c'est aussi cette différence en subtilité de pointes qui fait qu'un acide penétre et dissout bien un mixte, qu'un autre ne peut pas rarefier. Ueber den letzteren Punkt, die verſchiedene Stärke und Wirkung der Säuren, äußert er an einer andern Stelle noch: Quoyque nous nous apercevions que les acides font tous un mesme effet, qui est de picotter et de penetrer, ils different néanmoins tous en figures de pointes; car selon qu'ils ont receu plus ou moins de fermentation, ils ont aussi, par conséquent, des pointes plus ou moins subtiles, aigues et legeres. Die Frage nach etwas Gemeinſamem in der Zuſammenſetzung berührt er gar nicht.

Mayow.

Eine ähnliche Anſicht, daß das Sauerſein mit einer beſonders ſcharfen und ſchneidenden Form der kleinſten Theilchen der Säuren zuſammenhänge, hatte auch Mayow (vergl. bei der Geſchichte der Schwefelſäure); doch behauptete dieſer auch, in allen Säuren ſei Ein gemeinſamer Beſtandtheil. Mayow nahm (in ſeinem Tractatus de sal-nitro et spiritu nitro-aëreo, 1669) als Beſtandtheil der Luft einen spiritus nitro-aëreus an, welcher zur Unterhaltung der Verbrennung und des Athmens diene (vgl. die Anſichten

über die Atmoſphäre in dieſem Theil); derſelbe Körper, glaubte er, bringe die verſchiedenen Säuren hervor, indem er ſich mit verſchiedenen ſaliniſchen Subſtanzen verbinde. Er faßt ſeine Anſichten zuſammen: Ita demum ostendere conatus sum, quod salia quaecunque acida a particulis salinis, spiritus nitro-aërei ope, ad fluorem sive fusionem evectis (flüſſig gemachten) producantur; et insuper qua ratione id fiat. Quoad differentiam liquorum acidorum, eam a diversitate salium, e quibus iidem constituuntur, procedere putandum est; uti etiam ex eo, quod salia fix nunc magis, nunc vero minus a spiritu nitro-aëreo atterantur encuanturque. Et tamen inter salia acida quaecunque affinitas magna est et similitudo; inque iis omnibus particulae nitro-aëreae igneaeque veluti in subjecto idoneo hospitantur. Anſichten über Conſtitution der Säuren. Mayow.

Was Becher über eine Primitivſäure geäußert hatte, welche in allen Säuren enthalten ſei, nahm Stahl wieder auf; ſeine Meinung darüber hat er vorzüglich in ſeinem Werke »Ausführliche Betrachtung und zulängliche Beweis von den Salzen, daß dieſelben aus einer zarten Erde mit Waſſer innig verbunden beſtehen« (1723) ausgeſprochen und noch in mehreren anderen ſeiner Schriften angedeutet; bündiger zuſammengefaßt wurde ſie von ſeinen Schülern, die alle darin übereinſtimmen, als ſeine Anſicht anzugeben, daß die Schwefelſäure die einzig für ſich ſelbſt weſentlich ſalzartige Subſtanz, der einzige ſalzartige Grundſtoff ſei, welcher durch ſeine mit verſchiedenen anderen nicht ſalzartigen Subſtanzen einzugehenden Verbindungen die unzählbare Menge von weniger einfachen ſalzartigen Gemiſchen erzeugen könne. Unter ſalzartig wird aber in der Stahl'ſchen Schule vorzugsweiſe ſauer verſtanden; obgleich Stahl die Säuren, Alkalien und die Verbindungen aus beiden alle als Salze bezeichnet, findet er doch in der ſtärkſten Säure das eigentliche Muſterbild eines Salzes. Weiter aber ſoll nach Stahl jene Univerſalſäure, die Schwefelſäure, einzig und allein ein Grundſtoff zweiter Ordnung ſein, welcher aus der Vereinigung des elementaren Waſſers und der elementaren Erde hervorgehe, alle anderen ſalzartigen Subſtanzen aber complicirtere Verbindungen. So galt die Salpeterſäure bei den Anhängern Stahl's für Primitivſäure, die durch Putrefaction verändert und mit etwas Phlogiſton vereinigt ſei, die Salzſäure für Primitivſäure, die durch ein mercurialiſches Princip verdünnt ſei, von welchem letzteren übrigens Stahl ſelbſt ſagt, er wünſche, daß das Daſein dieſes beſonders von Becher vertheidigten Grundſtoffes ebenſo gut beſtätigt Stahl.

n über die ition der uren. ahl.

sein möge, als das des Phlogistons. So versicherte auch Stahl, er habe die Schwefelsäure in Salpeter- und Salzsäure verwandelt, und aus dieser letzteren die Primitivsäure wieder hergestellt, ohne indeß über seine Versuche Genaueres anzugeben.

Diese Theorie über die Ursache der gemeinsamen Eigenschaften der Säuren blieb bis zu dem Ende des Zeitalters der phlogistischen Theorie die allgemein angenommene. Keiner unter Stahl's Nachfolgern suchte die Ursache der gleichen Eigenschaften der Säuren in dem gemeinsamen Gehalt an einem an und für sich nicht sauren Stoff, sondern alle hielten die Erklärung für besser, daß alle Säuren nur Verbindungen einer und derselben Ursäure seien, deren letzteren saure Eigenschaften durch die Vereinigung mit anderen Substanzen modificirt würden. Darüber, welches diese Ursäure sei (die bei den verschiedenen Schriftstellern als Acidum primigenium, primitivum, primordiale, universale, catholicum u. a. bezeichnet wird), theilten sich später die Meinungen, doch blieb Stahl's oben besprochene Ansicht

quer.

die am meisten herrschende; auch Macquer war Anhänger derselben, und in seinem Dictionnaire de chymie (1778) findet man sie als die wahrscheinlichste Theorie der Säuren vorgetragen. Von 1764 an vertheidigte J.

Meyer.

F. Meyer, daß ein besonderes ätzendes Princip, welches namentlich beim Brennen des Kalkes aus dem Feuer in diesen übergehe und das er Acidum pingue nannte, auch die Ursache der ätzenden Eigenschaften aller Säuren

ge.

sei; Sage bemühte sich 1777, die Phosphorsäure zur Ursäure zu erheben, aber schon 1786 hatte er seine Ansicht geändert und nahm eine besondere Feuersäure, acide igné, an, die der Ursprung aller anderen Säuren sei; diese Feuersäure gebe, mit Phlogiston und Wasser vereinigt, die Lebensluft (den Sauerstoff), mit Phlogiston im Ueberfluß vereinigt die brennbare Luft (den Wasserstoff); je nach den Beimischungen erscheine sie als Phosphorsäure, wie in den thierischen Körpern, oder als Schwefelsäure, oder, durch Putrefaction verändert, als Salpetersäure und Salzsäure.

Die Zeiten waren indeß vorbei, wo solche allgemeine und durch keine Versuche unterstützte Behauptungen bei den Chemikern Glück machen konnten; Lavoisier hatte eine andere Art zu forschen in die Chemie eingeführt. In Bezug auf die Säuren bemühte er sich, auf experimentalem Wege das Gemeinsame in ihrer Zusammensetzung aufzufinden; er fand es in der Substanz, die schon Mayow unter seinem Spiritus nitro-aëreus verstanden zu haben scheint, und welche Lavoisier genauer als Sauerstoff kennen lehrte.

Etwas früher als Lavoiſier hatte zwar ſchon Scheele (in ſeiner Abhandlung von Luft und Feuer 1777) in der Feuerluft (dem Sauerſtoff) den Urſprung aller Säuren zu finden geglaubt; »ich bin geneigt zu glauben,« ſagt er hier, »daß die Feuerluft aus einem zarten Feuerweſen, mit Phlogiſton verbunden, beſtehe, und es iſt wahrſcheinlich, daß alle Säuren ihren Urſprung von der Feuerluft erhalten.« Ansichten über Constitution d Säuren. Scheele.

Später entwickelte er ſeine Meinung deutlicher, aber in einer Weiſe, welche von Lavoiſier's Anſichten weit entfernt iſt. Nach Scheele beſteht die Lebensluft aus ſaliniſcher Materie, Waſſer und wenig Phlogiſton; wird ihr ein Theil des Phlogiſtons entzogen, ſo entſteht Luftſäure (Kohlenſäure), wird ihr alles Phlogiſton entzogen, Salpeterſäure. Scheele's Vorſtellung entſprach ſomit der in den erſten Jahrzehnten unſeres Zeitalters für wahr gehaltenen Theorie über die Zuſammenſetzung der Säuren nicht.

Lavoiſier begründete dieſe, auf zahlreiche eigene Unterſuchungen geſtützt und durch gleichzeitige Entdeckungen anderer Chemiker in ſeinen Forſchungen über dieſen Gegenſtand begünſtigt. Die Entwicklung ſeiner Anſichten über dieſen Gegenſtand haben wir ſchon im I. Theil (Seite 308 f.) beſprochen, und brauchen hier nur an die wichtigſten Momente zu erinnern, welche Lavoiſier's Lehre von den Säuren vorangingen. Die Erkenntniß (1774), daß Verbrennung und Verkalkung auf der Verbindung eines verbrennlichen Körpers oder eines Metalls mit Sauerſtoff beruhen, war der Grundſtein, auf welchen er ſeine Theorie aufbaute. An ſie ſchloß ſich zunächſt die Entdeckung (1775), daß die fixe Luft, das Product der Verbrennung der Kohle, eine Verbindung aus Kohle und Sauerſtoff ſei; daß die Salpeterſäure Sauerſtoff enthält, zeigte er 1776, daß die Phosphorſäure aus Phosphor und Sauerſtoff beſtehe, bewies er 1777; ebenſo folgte aus ſeiner Erkenntniß des Verbrennungsproceſſes, daß die ſchweflige Säure aus der Vereinigung des Schwefels mit dem Sauerſtoff entſtehe. Die Zuſammenſetzung der Schwefelſäure zeigte er, noch 1777, durch ihre Zerlegung in Sauerſtoff und ſchweflige Säure. Auf dieſe Thatſachen geſtützt, hielt Lavoiſier ſeit 1778 den Gehalt an Sauerſtoff für etwas allen Säuren Gemeinſames und für die Urſache ihrer ſauren Eigenſchaften, und gab ihm demgemäß den Namen: ſäureerzeugender Stoff (Oxygène). In Lavoiſier's Syſtem wurden von jener Zeit an alle Säuren als Sauerſtoffverbindungen betrachtet, in welchen der andere Beſtandtheil theils ein darſtellbarer unzerlegbarer (wie in der Schwefel-, Kohlen-, Phosphorſäure ꝛc.), theils ein nicht darſtellbarer, wahrſcheinlich unzerlegbarer (wie in der Salz- und Lavoiſier.

Ansichten über die Constitution der Säuren.

Flußsäure), theils ein nicht darstellbarer, zusammengesetzter Körper (wie in den organischen Säuren) sei. Der Sauerstoff wurde jetzt als das säurebildende Princip betrachtet.

Würdigung der Lavoisier'schen Säuretheorie.

Hinsichtlich der Einwürfe, welche von Seiten der Phlogistiker gegen Lavoisier's Ansichten gemacht wurden, verweise ich hier auf den folgenden Abschnitt, wo über die Versuche zur Vertheidigung des phlogistischen Systems ausführlicher berichtet werden wird. Lavoisier's Entdeckung, daß die meisten Säuren Sauerstoff in ihrer Mischung enthalten, wurde bald anerkannt, aber die von ihm daraus gezogene Folgerung, daß der Sauerstoff das acidificirende Princip sei, bald bestritten. Schon Berthollet erklärte sich 1789 dagegen, daß alle Säuren als sauerstoffhaltig, daß der Gehalt an Sauerstoff als die Ursache der sauren Eigenschaften zu betrachten sei, auf seine Untersuchung des Schwefelwasserstoffs und der Blausäure gestützt, die sauerstofffrei doch saure Eigenschaften zeigen. Sein Widerspruch wurde indeß wenig beachtet, und Lavoisier's Ansicht blieb die allgemein angenommene; das Vertrauen auf die Richtigkeit derselben ging weit genug, um ihre Autorität als Unterstützung der Annahme gelten zu lassen, daß Schwefel und Stickstoff Sauerstoff enthalten, weil sie ohne weiteren Zutritt von Sauerstoff Säuren bilden können. Erst die Arbeit von Gay-Lussac und Thénard 1809 über die Salzsäure und H. Davy's Untersuchungen über die Constitution dieses Körpers (vergl. die Geschichte des Chlors) führten dahin, daß man an Säuren glaubte, die keinen Gehalt an Sauerstoff haben. Davy zuerst stellte als die einzig richtige Ansicht über die Constitution des salzsauren Gases auf, daß es nur aus Chlor und Wasserstoff bestehe; bald mehrten sich die Beweise für die Existenz von sauerstofffreien Säuren; Gay-Lussac's Entdeckung der Jodwasserstoffsäure (1814), seine Bestätigung, daß die Blausäure keinen Sauerstoff enthalte (1815), wurden die nächsten Stützen der neuen Ansicht über die Säuren, die nicht ohne hartnäckigen Widerstand von Seiten der Anhänger der Lavoisier'schen Theorie in die Wissenschaft eingeführt wurde. Erst von 1820 an, wo Berzelius sich der Davy'schen Ansicht über die Salzsäure anschloß, wurde diese allgemein angenommen.

H. Davy.

Mit der Annahme von Davy's Ansicht war die Existenz zweier verschiedenen Klassen von Säuren zugegeben, von sauerstoffhaltigen, und von sauerstofffreien. In Bezug auf die ersteren erkannte man indeß, daß der Sauerstoffgehalt in ihnen nicht als die alleinige Ursache ihrer sauren Eigen-

ſchaften gelten kann, und Berzelius namentlich machte (z. B. 1819 in ſeiner Theorie der chemiſchen Proportionen) darauf aufmerkſam, daß der Sauerſtoff nicht unbedingt als das principium aciditatis zu betrachten ſei, ſondern daß das Säurungsprincip jeder Säure in ihrem mit dem Sauerſtoff verbundenen Radicale liege, daß der Sauerſtoff in dieſer Beziehung ſich vollkommen indifferent verhalte, indem ja ſeine Verbindungen ebenſo wohl die ſtärkſten Salzbaſen als die ſtärkſten Säuren ſeien, je nach der Natur des Stoffes, mit dem er ſich vereinige. So entfernte man ſich jetzt von der Anſicht, daß die Urſache der gemeinſamen Eigenſchaften der Säuren in dem gemeinſamen Gehalte an Einem Elementarbeſtandtheil zu ſuchen ſei; ebenſo wenig, wie Berzelius in den Sauerſtoffſäuren den Sauerſtoff als dieſe Urſache anerkannte, hielten andere Chemiker in den waſſerſtoffhaltigen Säuren den Waſſerſtoff dafür. Gay-Luſſac hielt es 1815 für wahrſcheinlich, daß in der Chlorwaſſerſtoffſäure das Chlor, in der Jodwaſſerſtoffſäure das Jod u. ſ. w. das Acidificirende ſei, meinte aber doch, in der Nomenclatur ſei das Gemeinſame zu berückſichtigen, und der Name Waſſerſtoffſäuren für ſolche Verbindungen beizubehalten. Auch Davy hielt früher den elektronegativeren Beſtandtheil einer Säure für den ſäurenden Theil derſelben, und ſah in dem Waſſerſtoff der Waſſerſtoffſäuren die ſäuerungsfähige Grundlage, in dem damit verbundenen Chlor, Jod u. ſ. w. das ſäurende Princip; in ſeinen Elements of chemical philosophy (1812) namentlich ſtellte er das Chlor neben den Sauerſtoff, und auf ſeine Autorität hin betrachteten viele Chemiker dieſe beiden Subſtanzen als Säurebilder; wie der Sauerſtoff mit dem Schwefel, ſo vereinige ſich das Chlor mit dem Waſſerſtoff zu einer Säure. Später entwickelte Davy ſeine Anſichten in anderer Weiſe, und was er da vorbrachte, iſt der Ausgangspunkt der Discuſſionen über die Conſtitution der Säuren, welche noch jetzt nicht erledigt ſind. In zwei Abhandlungen von 1815, über die Verbindungen des Jods mit Sauerſtoff und über die Zerſetzung der chlorſauren Salze durch Säuren, äußerte er ſich dahin, daß in dem Jodſäurehydrat die ſauren Eigenſchaften mit dem Gehalt an Waſſerſtoff in Verbindung ſtehen, daß der Waſſerſtoff in dieſem Körper erſetzbar ſei durch Metalle, und daß man ſich in dieſer Weiſe die Conſtitution der jodſauren Salze denken könne; daß dem Waſſerſtoff ein weſentlicher Antheil an der Säurebildung zuzuſchreiben ſei, da er mit dem Jod allein, wie in der Verbindung mit 1 Aequivalent Jod und 6 Aequivalenten Sauerſtoff Säuren bilde. Ebenſo betrachtete er es hier als wahr-

Anſichten über Conſtitution d. Säuren. H. Davy.

scheinlich, daß das Chlorsäurehydrat seinen sauren Charakter dem Gehalt an Wasserstoff verdanke, und daß es den chlorsauren Salzen analog sei, deren Metallgehalt in ihm durch Wasserstoff vertreten sei. Davy trennte hier gewissermaßen die chlorsauren und die jodsauren Salze von den anderen sauerstoffsauren Salzen, und zwar, weil den ersteren aller Sauerstoff entzogen werden kann, und ihnen doch der salzartige und neutrale Charakter bleibt; zunächst für die Chlorsäure und die Jodsäure stellte er die Behauptung auf, daß ihre sog. Hydrate die eigentlichen Säuren seien, daß in der Zusammensetzung dieser Hydrate das Wasser nicht als solches enthalten sei, daß der Gehalt an Wasserstoff in ihnen als die Ursache der sauren Eigenschaften zu betrachten sei, und daß man ihre Salze als aus Metall einerseits, aus Chlor oder Jod mit sämmtlichem Sauerstoff verbunden andererseits, zusammengesetzt ansehen müsse. Gay-Lussac wandte dagegen 1816 ein, daß die schwefelsauren und salpetersauren Salze ohne Zweifel aus Säure und oxydirtem Metall bestehen, ihre Hydrate aus wasserfreier Säure und Wasser, was als solches in ihrer Zusammensetzung enthalten sei. Gleichfalls 1816 sprach Davy in einer Abhandlung über die Constitution der Säuren sich dahin aus, daß es unrichtig sei, einen bestimmten Körper als acidificirendes oder alkalisirendes Princip hinzustellen, indem dies nichts Anderes sei, als die qualitates occultas in die Wissenschaft wieder einführen; die chemischen Eigenschaften der Körper seien wesentlich durch die gegenseitige Lage der constituirenden Körpermolecüle (corpuscular arrangement) bedingt. Daß die schwefelsauren und die salpetersauren Salze wasserfreie Schwefelsäure und Salpetersäure als solche enthalten, sei gänzlich unbewiesen; die Existenz einer wasserfreien Salpetersäure sei eine bloße Hypothese; aus keinem schwefelsauren oder salpetersauren Salz lasse sich eine Säure ohne Dazwischenkunft eines wasserstoffhaltigen Körpers erhalten. Nur sehr wenige Neutralsalze, meinte Davy, enthalten Säure und Base als solche.

Davy's Ansichten scheinen in Folgendem zusammengefaßt werden zu können: Chlorkalium ist ein neutrales Salz, und ein neutrales Salz bleibt es auch noch, wenn so viel Sauerstoff zutritt, daß aus ihm chlorsaures Kali wird. In diesem Falle ist nicht anzunehmen, daß der Sauerstoff an das Kalium und an das Chlor getheilt sei. Das chlorsaure Kali enthält nicht Kali und sog. Chlorsäure als nähere Bestandtheile, sondern Kalium, Chlor und Sauerstoff. Diese Bestandtheile ordnet Davy in der Art, daß er Kalium einerseits und Chlor und Sauerstoff andererseits setzt,

weil er die Analogie des Salzes mit dem Chlorſäurehydrat im Auge hat, worin er Waſſerſtoff einerſeits und Chlor und Sauerſtoff andererſeits annimmt, und wiederum macht er dieſe Anordnung deßhalb, weil er an einen Zuſammenhang zwiſchen dem Gehalt an Waſſerſtoff und dem ſauren Charakter der Verbindung glaubt. Davy betrachtet das chlorſaure Kali als eine Tripelverbindung, und nicht als eine binäre; er iſt nicht der Anſicht, daß das Chlorſäurehydrat die Waſſerſtoffſäure eines zuſammengeſetzten Körpers ſei, der ſich hier wie ein einfacher, wie das Chlor verhalte. Anſichten über Conſtitution der Säuren. H. Davy.

Erſt mit der Ausſprechung der letzteren Anſicht iſt aber der Schritt gethan, der die Frage über die Conſtitution der Säuren in der Form erſcheinen läßt, wie die Gegenwart ſie discutirt. Dulong *) betrachtete zuerſt (1816) ein ſog. Säurehydrat in der Art, daß er den Waſſerſtoff als den einen, eine Verbindung als den andern näheren Beſtandtheil in ihr annahm; er zuerſt betrachtete ein Säurehydrat als eine binäre Verbindung, beſtehend aus einem Element und einem zuſammengeſetzten Körper, und die Salze analog als beſtehend aus Metall und dieſem zuſammengeſetzten Körper. An der Oxalſäure entwickelte er ſeine Anſicht ausführlicher; in dem ſog. Hydrat erklärte er den Waſſerſtoff und die Kohlenſäure für die näheren Beſtandtheile; er betrachtete das Hydrat als die Waſſerſtoffſäure der Kohlenſäure. In ähnlicher Weiſe betrachtete er das Schwefelſäure- und das Salpeterſäurehydrat als Waſſerſtoffſäuren zuſammengeſetzter Salzbilder. Dulong.

Dulong's Anſicht fand bei ihrer Aufſtellung den entſchiedenſten Widerſpruch; ausgezeichnete Chemiker betrachteten ſie als zu Abſurditäten führend. Von den Beweiſen, die man gegen ſie geltend machte, will ich hier nur

---

*) Dulong war 1785 zu Rouen geboren; in ſeinem ſechszehnten Jahre trat er in die polytechniſche Schule ein, und widmete ſich dann dem Studium der Medicin, welche er auch einige Zeit hindurch zu Paris ausübte, bald aber wieder aufgab, um ſich ganz phyſikaliſchen und chemiſchen Unterſuchungen hinzugeben. Bei der Unterſuchung des Chlorſtickſtoffs verlor er 1811 ein Auge und drei Finger, was ihn jedoch nicht abhielt, gleich nach ſeiner Heilung die Verſuche darüber fortzuſetzen. Er wurde ſpäter Profeſſor zu Alfort, und 1823 Mitglied der Akademie der Wiſſenſchaften; dieſe ernannte ihn auch 1832 an Cuvier's Stelle zu ihrem beſtändigen Secretär für die Naturwiſſenſchaften, welche Stelle er jedoch ſeiner Geſundheitsverhältniſſe wegen nicht lange bekleiden konnte. Früher ſchon Profeſſor der Phyſik an der polytechniſchen Schule, wurde er 1830 zum Studiendirector an derſelben ernannt. Er ſtarb 1838.

Ansichten über die Constitution der Säuren. Dulong.

einen von Gay-Lussac noch 1816 gegebenen anführen, der, wie es scheint, darauf beruht, daß man damals noch nicht wußte, daß die Salze des Ammoniaks mit Sauerstoffsäuren noch die Elemente des Wassers als wesentliche Bestandtheile enthalten; daß man glaubte, diese Salze bestehen aus sog. wasserfreier Säure und Ammoniak, mit Krystallisationswasser, welches eigentlich nicht zu ihrer Constitution gehöre. In Beziehung auf das Schwefelsäure- und das Salpetersäurehydrat sagte Gay-Lussac: Mr. Dulong a présenté dernièrement une note, dans laquelle il considère ces corps comme des espèces d'hydracides; mais je ne puis être de son avis. — Si je combine avec l'ammoniaque le gas hydrochlorique ou sa dissolution dans l'eau, j'obtiens le même produit, et l'eau se sépare. Si je fais une combinaison semblable avec les acides chlorique, sulfurique et nitrique, aussi concentrés que possible, l'eau, ou si l'on veut les éléments de l'eau avec laquelle chaque acide est combiné, se sépareront également, et j'aurai des chlorates, des sulfates et des nitrates ne renfermant plus la portion d'hydrogène qui, dans l'opinion de Mr. Dulong, serait la cause de leurs propriétés acides. Par conséquent, les combinaisons de l'oxygène avec le chlore, le soufre et l'azote dans les chlorate, sulfate et nitrate d'ammoniaque, qui correspondent à celle de l'hydrogène avec le chlore dans l'hydrochlorate d'ammoniaque, devraient être des espèces d'hydracides; mais cette opinion ne peut être evidemment soutenue.

Solche Beweise waren damals schlagend. Die unrichtigen Grundlagen, auf denen sie beruhten, wurden bald erkannt; man lernte, daß die Elemente des Wassers mit denen der Sauerstoffsäure und des Ammoniaks nothwendig vereinigt sein müssen, damit sich ein sog. sauerstoffsaures Ammoniaksalz bilden könne. Aber die Ansicht, welche aus jenen Beweisen gegen die Gültigkeit der Dulong'schen Theorie hervorgegangen war, erhielt sich länger; länger dauerte es, bis die Wasserstoffsäurentheorie wieder aufgenommen, und als Leitfaden zur Lösung der schwierigsten Probleme in unserer Wissenschaft versucht wurde. Hierauf ausführlicher einzugehen, würde über die Grenzen einer Geschichte der Chemie weit hinausführen. Die Geschichte der Ansichten über die Säuren ist in dem Vorhergehenden soweit abgehandelt worden, daß ein Begriff darüber, wie die jetzigen Ansichten vorbereitet wurden, wohl genügend gegeben ist.

Entwicklung der Kenntniſſe über die Alkalien und Erden.

Erſte Erkenntniß alkaliſcher Substanzen.

Die beſonderen Eigenſchaften der Aſche und der Flüſſigkeit, welche durch Behandlung der erſteren mit Waſſer entſteht, mußten ſchon früh bemerkt werden. Die erſten Mittheilungen über alkaliſche Subſtanzen ſind uns von den Iſraeliten zugekommen, und ſie betreffen vorzüglich ihre auflöſenden und deßhalb reinigenden Eigenſchaften; Aſche wurde von dieſem Volk bereits bei dem Waſchen gebraucht, und als zu demſelben Zweck angewandt wird von ſeinen Schriftſtellern eines Stoffs unter dem Wortlaut neter erwähnt, welcher das nitrum der Römer, die heutige Soda, geweſen zu ſein ſcheint. Unter den Griechen kannte Ariſtoteles die Bereitung eines ſalzartigen Körpers durch Auslaugen von Holzaſche und Abdampfen, ohne aber der beſonderen Eigenſchaften weiter zu erwähnen. Dioskorides verweilt vorzugsweiſe bei den mediciniſchen Eigenſchaften der Soda, die er unter verſchiedenen Namen anführt; auch deutet er auf ihr Vermögen hin, Oel aufzulöſen. Ebenſo Plinius, der noch ihrer Fähigkeit, ſich mit Schwefel zu vereinigen, gedenkt, und auch weiß, daß ſie die Farbe grüner Pflanzen erhöht und zur Glasbereitung anwendbar iſt, und daß ſchon damals ſtatt ihrer ein aus Holzaſche gewonnener Körper in den Handel gebracht wurde.

Dies waren ungefähr die Kenntniſſe, welche die Alten über Alkalien hatten; ausführlicher werde ich bei der ſpeciellen Geſchichte des Kali's und Natrons darüber handeln. Bei den Arabern findet ſich die Kenntniß, Alkali durch Verkohlung des Weinſteins zu gewinnen, und der Name Alkali ſtammt von ihnen her, welcher nach Einigen allgemein ein Product der Verbrennung bedeuten ſoll, nach Anderen die Bezeichnung einer Pflanze iſt, die zur Potaſchebereitung vorzüglich angewandt wurde.

Erkenntniß der ſchiedenen Alka

So viel iſt den folgenden Erörterungen in Bezug auf die erſte Erkenntniß eines fixen Alkali's vorauszuſchicken. Flüchtiges Laugenſalz war den Alchemiſten ſeit dem 13. Jahrhundert bekannt, aber erſt viel ſpäter

Kenntniß der verschiedenen Alkalien.

wurde es als mit dem fixen in Eine Kategorie gehörend angesehen; erst in dem 17. Jahrhundert werden beide Arten von Alkalien zusammengestellt. Um über die allmälige Erkenntniß der verschiedenen Alkalien eine vollständigere Uebersicht zu geben, erinnere ich hier, daß das fixe Alkali seit 1736 in mineralisches (Natron) und vegetabilisches (Kali) unterschieden wurde. Die Zahl der fixen Alkalien schien hierauf beschränkt bleiben zu sollen; Hahnemann machte zwar 1801 in öffentlichen Blättern bekannt, er habe ein neues feuerbeständiges Alkali dargestellt, welches für die ganze Chemie von größter Wichtigkeit sei, und von dem er die Unze für einen vollwichtigen Friedrichsd'or zum Verkauf anbot; aber als die Berliner Chemiker Klaproth, Karsten und Hermbstädt das neue Alkali, welches von seinem Entdecker, weil es sich im Feuer stark aufblase, Alkali Pnëum oder Pneumlaugensalz genannt wurde, genauer untersuchten, so erkannten sie es als gewöhnlichen Borax. Erst 1817 kam zu dem Kali und dem Natron noch ein drittes feuerbeständiges Alkali, das Lithion, durch Arfvedson's Entdeckung hinzu.

Zusammenfassung verschiedener alischen Substanzen.

Ungeachtet schon frühe alkalische Substanzen bekannt waren, dauerte es doch ziemlich lange, bis der Begriff der Alkalinität bestimmter erfaßt wurde. Dieser Begriff war den Alchemisten nicht bekannt; über das Gemeinsame, was das fixe und das flüchtige Laugensalz verbinde, sprechen sie sich nicht aus. Der Name Alkali selbst kommt bei ihnen nur wenig vor; sal vegetabile oder sal tartari für das fixe, spiritus urinae für das flüchtige Laugensalz waren die gebräuchlicheren Benennungen. Als Prototyp der Alkalien betrachtete man das durch Auslaugen aus Asche gewonnene, schon früh mit dem Product der Verbrennung des Weinsteins als identisch erkannte Salz; in die lateinische Nomenclatur führt sich hieraus seit 1600 etwa die Bezeichnung sal lixiviosum, in die deutsche später die Bezeichnung Laugensalz für Alkali im Allgemeinen ein. Ein häufigerer Gebrauch des letzteren Namens und zugleich die Verbindung eines bestimmteren allgemeineren Begriffs mit demselben findet sich am frühesten bei den Jatrochemikern. Der Gegensatz zwischen den zwei Principien, welche sie als die Gesundheitsverhältnisse des menschlichen Leibes bedingend ansahen (zwischen der Säure und dem Laugensalz), ließ den Begriff der Alkalinität schärfer fassen; in dem Gegensatze zu dem der Acidität bildete er sich schnell aus. Van Helmont braucht zuerst das Wort Alkali öfter und allgemeiner, er spricht von Alcali

trum, volatile, occultum u. ſ. w.; ebenſo Sylvius de le Boë, und alle Folgenden.

Welche Körper man von jener Zeit an zu den Alkalien rechnete, ergiebt ſich aus den Angaben über die Kennzeichen dieſer Körperklaſſe, zu deren Betrachtung wir jetzt übergehen wollen.

Unter die Kennzeichen, welche man zuerſt dafür angab, gehört das Aufbrauſen. Was den Alten darüber bekannt war, habe ich Seite 8 dieſes Theiles ſchon angeführt. Van Helmont, um 1640, erwähnt des Aufbrauſens der Alkalien mit Säuren, da, wo er von der Entſtehung des spiritus sylvestris ſpricht. Sylvius de le Boë, ſagt ausdrücklich in ſeiner Disputatio de chyli secretione (1659) Aufbrauſen zeige immer das Zuſammentreffen einer Säure mit einem Alkali an (in effervescentia semper observatur concurrere spiritus acidus et sal lixiviosum, corpusve lixivioso sale praeditum). N. Lemery in ſeinem Cours de chymie definirt 1675 geradezu: Pour ce qui est des Alkali, on les reconnaist quand on verse de l'acide dessus, car aussi-tost, ou peu de temps après, il se fait une effervescence violente, qui dure jusqu' à ce que l'acide ne trouve plus de corps à rarefier (aufzulöſen), und an einer andern Stelle giebt er den Begriff eines Alkali's folgendermaßen, nachdem er zuvor von dem Salze geſprochen hat, welches man durch Auslaugen der Aſche erhält: à cause qu'on tire beaucoup de cette espèce de sel d'une plante qu'on appelle Kali, et en François Soude, on a donné par similitude le nom d'Alkali au sel fixe de toutes les plantes, et parce qu'en meslant une liqueur acide avec ce sel, il se fait une effervescence, on a appellé Alkali tous les sels volatiles ou fixes et toutes les matières terrestres qui fermentent avec les acides. So auch hebt Boyle in ſeinen Memoirs for the natural history of human blood, especially the spirit of that liquor (das flüchtige Laugenſalz) (1684) beſonders hervor, daß die Laugenſalze die Eigenſchaft haben, mit Säuren aufzubrauſen; und darüber, daß man manchmal auch Körper erhalte, welche ſich zwar ſonſt wie Alkalien verhalten, allein das Aufbrauſen nicht zeigen, wundert er ſich in ſeiner Abhandlung of the reconcileableness of specific medicines to the corpuscular philosophy: I know several urinous spirits, that I could mix with acid menstruum, without making any manifest conflict or precipitation, und in ſeinen Reflections upon the hypothesis of alcali and acidum: I have found, by

Definition der Alkalien.

Definition der Alkalien.

trials purposely made, that alcalizate spirit of urine drawn from some kinds of quick lime being mixed with oil of vitriol moderately strong would produce an intense heat whilst it produced either no manifest bubbles at all, or scarce any, though the urinous spirit was strong and in other trials operated like an alcali. Desgleichen ſagt Boerhave in ſeinen Elementis chemiae (1732): Horum salium (alcalinorum) proprietas haec est, quod cum omni acido, cui immiscentur, ilico ebulliant ferveantque. Demachy in ſeinen nach Juncker's Conspectus chemiae bearbeiteten Elements de Chymie (1757), welche die Anſichten der Stahl'ſchen Schule ſehr genau ausdrücken, ſagt gleichfalls: Les sels alcalis ont pour propriété, de faire effervescence avec les acides. Und ſo blieb bis zu 1760 ungefähr die allgemeine Anſicht, daß das Aufbrauſen mit Säure eine weſentliche Eigenſchaft der Alkalien, daß ihre Umſetzung in einen Zuſtand, wo ſie mit Säuren nicht mehr aufbrauſen, ein Herausführen aus ihrem urſprünglichen Zuſtande ſei. Wie man von dieſer Vorſtellung abkam, und richtigere Begriffe über die Efferveſcenz erlangte, werde ich gleich nachher bei Betrachtung der Anſichten über die Kauſticität berichten.

Als ein weiteres Kennzeichen der Alkalien erkannte man bald, daß durch die Verbindung mit Säuren die charakteriſtiſchen Eigenſchaften der erſteren vernichtet werden, und daß die der Säuren zugleich mit verſchwinden. So charakteriſirt ſchon van Helmont die Laugenſalze: Alcali quodvis omnem aciditatem, quam adtingit, perimit, und das ganze iatrochemiſche Syſtem war auf dieſe gegenſeitige Einwirkung der Säuren und Alkalien baſirt. Hiernach iſt es nicht nöthig, länger dabei zu verweilen, wie alle folgenden Chemiker dieſes Merkmal der laugenſalzigen Natur einſtimmig anerkennen und hervorheben. Wenn aber auch alle folgenden Scheidekünſtler überzeugt waren, daß, was alkaliſch iſt, auch die Säuren neutraliſire, ſo ſtritt man doch bald, ob, was die Säuren neutraliſire, deßhalb allein ſchon ein Laugenſalz zu nennen ſei. So ereifert ſich Kunkel in ſeiner Philosophia chymica (davon das deutſche Original 1677 erſchienen iſt): Admiror non paucos, qui corpora terram solubilem habentes, et sale destituta, veluti sunt creta, calx viva, coralla, oculi cancrorum, conchylia, testae ovorum, et quae hujusmodi sunt alia, alcalibus annumerant, nulla alia ducti ratione, quam quod acida his affusa corrodendo corrosivitatem suam amittunt et intereunt, ut in salibus alcalibus

apparet. Kunkel ſpricht ſich gegen eine ſolche Erweiterung des Begriffs Alkali aus, auf den Grund hin, daß er es für möglich hält, ein wahres Laugenſalz in eine Säure zu verwandeln, was bei den obengenannten erdartigen Körpern nicht gelinge. Stahl hingegen definirt in ſeinem Specimen Becherianum (1702) als Alkali Alles, was zu den Säuren Verwandtſchaft hat und ſich mit ihnen vereinigt: Alcalia, recepto usu, intelliguntur, tam salina, quae spontaneis solutionibus, activis et passivis, sub aquea aut fluida propria forma, salibus acidis et concretis sulphureo-pinguibus, prompte coalescunt, quam terrea, quae praecipue prius, nempe concretionem promptissimam cum acidis, subeunt. — Auf die Anſichten, welche man hinſichtlich des Unterſchiedes zwiſchen Alkalien und Erden hegte, werde ich unten bei der Betrachtung der Eintheilung der alkaliſchen Körper zurückkommen. Definition des Alkalis

Ein drittes Kennzeichen endlich, welches man für die Charakteriſirung der Alkalien aufſtellte, war ihre Einwirkung auf die Pflanzenfarben. Daß in dieſer Beziehung ſchon den Römern einzelne Wahrnehmungen nicht entgangen waren, habe ich Seite 23 erwähnt. Der Erſte, welcher genauer dieſe Reactionen ſtudirte, war Boyle; er beobachtete die Veränderung der blauen Pflanzenfarben in Grün, mehrerer rothen in Purpur, der gelben in Roth, welche durch die Laugenſalze hervorgebracht wird; zugleich auch, daß ſie die durch Säure veränderten Pflanzenfarben wieder herſtellen.

Mit den Angaben, wie dieſe Merkmale der Alkalien feſtgeſtellt wurden, können wir den Bericht über die Auffindung ihrer Kennzeichen ſchließen. Mehrere weniger allgemein gültige, wie z. B. was Fällung von Löſungen in Säure und Aehnliches angeht, iſt theils ſchon (z. B. bei der Geſchichte der Wahlverwandtſchaft, Theil II., Seite 293 f.) angeführt worden, theils lehnt ſich in Bezug darauf nicht ausführlichere Beſprechung.

Unterſuchen wir jetzt vielmehr, welche Anſichten man über den Unterſchied zwiſchen kauſtiſchen und efflorescirenden Alkalien hatte, und wie man die erſteren als die eigentlichen, die letzteren als Verbindungen der Alkalien erkannte. Anſichten über Kauſticität der fixen und d Kalkes.

Die Erkenntniß der Kauſticität der Alkalien nahm ihren Anfang in den Beobachtungen, welche man an dem gebrannten Kalke machte. Es müſſen dieſe ſo alt ſein, als die Anwendung des Mörtels zum Mauern. Dioskorides beſchreibt das Brennen des Kalkes genau; dieſer gewinnt Erſte Erkenntn der Kauſticität

Ansichten über die Kaustricität der Alkalien und des Kalkes.

nach ihm dadurch δύναμιν πυρωτικὴν, δηκτικὴν, καυστικήν, eine feurige, beißende, kaustische Wirksamkeit. Das letzte unter den dem gebrannten Kalk hier beigelegten Epitheten blieb das seine hauptsächlichste Eigenschaft bezeichnende; von Paulus Aegineta, in dem 7. Jahrhundert, wird es auch bereits für die ätzende Kalilauge gebraucht (vergl. Aetzkali). Dioskorides, nur die mediciniſch-intereſſanten Eigenſchaften berückſichtigend, ſagt Nichts von den Erſcheinungen, die der gebrannte Kalk mit Waſſer zeigt, wohl aber beſpricht er, daß er in dieſem Zuſtande ſich mit Oel vereinigt. Plinius hebt die Erhitzung des gebrannten Kalkes mit Waſſer hervor. Zu jener Zeit auch ſchon wußte man die Eigenſchaften deſſelben auf andere alkaliſche Körper zu übertragen; Plinius berichtet, daß man in Aegypten die ſchlechtere Soda durch Behandlung mit Kalk wirkſamer zu machen und ſo eine verfälſchte, der guten ähnlich wirkende herzuſtellen ſuchte. Galen theilt über die Bereitung der Seife mit, daß dazu Talg und Aſche mit Kalk genommen werde, alſo durch Kalk kauſtiſch gemachtes Alkali.

Die Bereitung des kauſtiſchen Kali's mittelſt Kalkes iſt den Arabern und den abendländiſchen Alchemiſten geläufig. Lange Zeit betrachtete man aber die milden und die ätzenden Alkalien als nur wenig von einander verſchiedene Subſtanzen; Geber z. B. ſagt in ſeiner Schrift de investigatione magisterii, das sal alcali werde von Einigen aus Soda gemacht, und giebt eine Methode an, kryſtalliſirtes kohlenſaures Natron zu bereiten, von Anderen aus Holzaſche, und hier giebt er die Vorſchrift für die Bereitung des Aetzkali's. Nähere Angaben über das Verfahren, die Alkalien kauſtiſch zu machen, werde ich bei der Geſchichte des Kali's und des Natrons mittheilen.

Basilius Valentinus.

Bei Baſilius Valentinus finde ich zuerſt eine Anſicht in Beziehung auf die Uebertragung der Kauſticität an Alkali angedeutet; und die Vorſtellung, welche er ſich über dieſen Gegenſtand machte, ſchien Jahrhunderte lang den folgenden Chemikern die beſte Erklärung dafür abzugeben. In ſeiner »Wiederholung des großen Steins der uralten Weiſen« ſagt er: »Das Sal des Weinſteins per se figirt« (macht die Körper durch Verbindung mit ſich feuerbeſtändig), »ſonderlich wenn die Hitze aus dem lebendigen Kalk dazu einverleibt wird; denn ſie haben beide zu figiren einen wunderbarlichen Grad.« Hier erſcheint ſchon die Meinung, daß es ein beſonderer Stoff ſei, welcher den Kalk kauſtiſch mache, daß

ieſer Stoff vom Kalk weg und an das Kali gehe, wenn man Weinſtein- Anſichten über Kauſticität der Alkalien und des Kalkes.
lz kauſtiſch mache. Dieſe Anſicht blieb lange die herrſchende; beim Brennen
s Kalkes, dachte man ſich, nehme dieſer Feuermaterie oder etwas Aehn-
hes in ſich auf, und gebe dieſe beim Löſchen mit Waſſer theilweiſe, beim
ehandeln mit Laugenſalz an dieſes letztere vollſtändig ab. In dieſer
eiſe meinte van Helmont, der Kalk nehme beim Brennen eine Säure, Van Helmont
va Schwefelſäure, auf, welche beim Benetzen mit Waſſer die Erhitzung
rurſache. Dieſe Anſicht widerlegte 1676 Ludovici in einer Abhandlung
den Ephemeriden der deutſchen Naturforſcher, ohne jedoch eine richtigere
deren Stelle ſetzen zu können. Beſonders klar ſpricht ſich Sylvius Sylvius.
59 in ſeiner Abhandlung de alimentorum fermentatione in ventriculo
s; er zeigt zuerſt den Unterſchied zwiſchen Efferveſcenz und Fermentation,
b bemerkt, daß das Aufwallen des Kalkes mit Waſſer von beiden ver-
ieden ſei. Dieſes aber komme davon her, daß durch das Waſſer die bei
m Brennen des Kalkes abſorbirte Feuermaterie frei gemacht werde. Sed
c ebullitio ex affusa vivae calci aqua excitata cum alterutra (Gährung
r Aufbrauſen) confundi debet, cum istbaec a concluso quidem prius
lci ex calcinatione igne, ast per accedentem aquam a compedibus
rum liberato producatur. N. Lemery leitet ebenſo die Schärfung des N. Lemery.
li's durch Kalk vom Uebertragen dieſer Feuermaterie auf das erſtere ab; in
nem Cours de chymie (1675) ſagt er: La chaux sert à le (den calcinirten
einſtein) rendre fort, car les parties ignées qu'elle contient se mes-
nt parmi ce sel et le rendent encore bien plus actif et plus piquant;
ıb in einer Abhandlung in den Memoiren der Pariſer Akademie für 1709
ıtwickelt er noch weitläufiger, daß Kauſticität auf Gehalt an Feuermaterie
ruhe. Er betrachtet hier die Feuermaterie als einen materiellen Stoff,
elcher Gewicht habe, aber alle Gefäße durchdringen könne. Von ſeiner
ufnahme rühre die Gewichtszunahme bei dem Verkalken der Metalle her.
ie Metallkalke ſeien dem Aetzkalk analog, allein in den erſteren ſei die
euermaterie weit ſtärker gebunden, als in dem letztern, wo ſchon die Be-
ıhung mit Waſſer hinreiche, ſie frei zu machen. Die Stoffe nun, welche
euermaterie enthalten, ſie aber bei Berührung mit organiſchen Sub-
anzen leicht an dieſe abgeben und auf ſie wirken laſſen, ſind nach Lemery
uſtiſche. — Auch Homberg trat dieſer Meinung bei. In den Memoiren Homberg.
r Pariſer Akademie für 1700 theilte er Beobachtungen über die Neutra-
ſation der Säuren durch die Erden mit, und beſprach hier auch die Ur-

[illegible] der Kaustizität des Kalkes. [illegible] der Metalle [illegible] der Verkalkung [illegible] der Metalle [illegible] Feuermaterie [illegible] d'admettre [illegible] les particules du feu. [illegible] la difficulté d'admettre [illegible] dans la chaux [illegible] les particules du feu [illegible] comprendre. [illegible] les particules du feu [illegible] produir[illegible] les particules du feu [illegible] nach dem Feuer[illegible] [illegible] in seinem [illegible] Laborat[illegible] [illegible] des Kal[illegible] [illegible] Säure [illegible] dem Kalk [illegible] Stahl, der in seinem Specimen Becherianum 1702 die Aetz[illegible] [illegible] hergeleitet hat, scheint in dem Feuer die Ursache derselben zu [illegible], da man den Gedankengang, der ihn dabei leitete, nicht ganz klar [illegible] ist die Trennung des Wassers von der Erde, [illegible] durch das Brennen des Kalkes bewirkt werde, und der Kalk erhitze si[illegible] Wasser in dem Bestreben, durch die Vereinigung mit ihm ein salz[illegible] Stoff zu werden. Sein Schüler Neumann suchte 1726 zu be[illegible] daß ein ätzendes Alkali unter allen Umständen nur dann erhalten [illegible] kann, wenn Stoffe angewandt werden, die der Wirkung des Feuers einmal ausgesetzt waren; bei anderen Schülern Stahl's wird a[illegible] Feuermaterie weniger Gewicht gelegt, und die Aetzendmachung d[illegible] kali's durch Kalk in einer Weise erklärt, die der heutigen Theorie [illegible] kommt, als alle früheren. In Juncker's Chemie findet sich jene[illegible] gang folgendermaßen erklärt. Alle Salze, die sauren, neutrale[illegible] alkalischen, enthalten nach Stahl eine Primitivsäure. Allein die L[illegible] salze sind um so alkalischer, je weniger von dieser Primitivsäure sie enth[illegible] ebenso wie sie um so weniger alkalisch sich zeigen, mit je mehr Säure sie verbindet. Das Weinsteinsalz enthält noch eine gewisse Menge Säure, wird es mit Aetzkalk behandelt, so wird ihm diese Säure entzogen, es wird alkalischer als vorher, d. h. kaustisch. Boer

1732 meint mit den meiſten der damaligen Chemiker, daß das Aetzende des Kalkes ihm nur aus dem Feuer zutrete, äußert ſich aber nicht beſtimmt, ob er die Aetzendmachung des Weinſteinſalzes als eine Uebertragung des Aetzenden aus dem Kalk anſehe. Discimus, ab igne conciliari inerti saxo (Kalkſtein), aut animalium testis, hanc acrimoniam, aliunde non facile comparandam. An ergo ipse quoque sal vegetabilis, dum in alcali abit fixum, ab igne acquirit acrimoniam? fragt er in ſeinen Elementis chemiae. Anſichten über Kauſticität der Alkalien und Kalkes.

Andere Chemiker ſuchten die Kauſticität des gebrannten Kalkes aus anderen Urſachen zu erklären, zum Theil auf ſehr unrichtige Betrachtungen geſtützt, wie denn z. B. Brand in den Denkſchriften der Stockholmer Akademie von 1749 zu beweiſen ſuchte, der gebrannte Kalk enthalte flüchtige, ſcharfe Theile, welchen er ſeine Schärfe verdanke; das laſſe ſich durch Deſtillation deſſelben mit Urin beweiſen, wo ſie ſich entwickeln. Die faſt allgemein angenommene Anſicht war indeß die, daß der Kalk Feuermaterie enthalte, und daß dieſe ſich auf das Alkali übertragen laſſe, daß Kauſtiſchwerden die Folge der Aufnahme eines Stoffes, nicht des Abgebens von einem Stoff ſei. Auch Macquer, der dieſe Anſicht ſpäter beſtritt, pflichtete ihr früher bei, wenigſtens iſt mit ihr ganz im Einklang, was er in ſeinen Elements de chymie pratique (1751) über die Aetzendmachung des Kali's ſagt: Le but de cette opération est de réunir avec le sel alcali fixe ce que la chaux a de salin et d'âcre. — On le combine avec la partie la plus âcre, la plus subtile et la plus saline de la chaux. Nous n'entreprendrons point ici d'expliquer pourquoi le sel alcalin que l'on combine avec la chaux, aquiert une si grande causticité. Cette question nous parait une des plus délicates et des plus difficiles à resoudre que nous offre la chymie. Brand. Macquer.

Bis hierher hatte man zwiſchen ſolchen Laugenſalzen, welche mit Säuren efferveſciren, und ſolchen, die es nicht thun, keinen weſentlichen Unterſchied gemacht; beide wurden als Alkalien, als dieſelben Körper, nur von verſchiedener Stärke, betrachtet, etwa wie man dieſelbe Säure von verſchiedener Stärke machen kann. Das Aufbrauſen mit Säuren wurde erſt ſpäter als das Weggehen eines beſtimmten Stoffes erkannt, der bisher in Verbindung geweſen iſt. Viele Chemiker ſahen noch um 1700 dieſes Aufbrauſen nicht als eine Ausſcheidung einer luftförmigen Subſtanz an, ſondern nur als einen mechaniſchen Tumult; ihre Anſicht drückt N. Lemery Genauere Un ſuchung der E veſcenz

1755 in seinem Cours de chymie gut aus, wenn er sagt: L'alcali est une matiere terrestre et solide, dont les pores sont figurez, de façon, que les pointes acides y estant entrées, elles brisent et écartent tout ce qui s'oppose à leur mouvement, et selon que les parties, qui composent cette matière, sont plus ou moins solides, les acides trouvant plus ou moins de resistance, ils font une plus forte ou une plus petite effervescence; ainsi nous voyons que l'effervescence qui arrive en la dissolution du coral est bien moins violente que celle qui se fait en la dissolution de l'argent. Was die Erkenntniß des Körpers betrifft, welcher bei der Efferveſcenz ſich entwickelt, ſo werde ich genauere Angaben darüber in der ſpeciellen Geſchichte der Kohlenſäure beibringen. Van Helmont hatte nachgewieſen, daß ein Gas dabei frei wird, Niemand indeß dachte daran, das Efferveſciren eines Alkali's dem Aetzendſein deſſelben entgegenzuſetzen. Man war ſogar ungewiß, ob das aus milden Alkalien mit Säuren ſich entwickelnde Gas ganz von den erſteren herrühre; Hales meinte in ſeinen Vegetable Staticks (1727), — weil bei der Deſtillation mehrerer Säuren keine Luftentwicklung ſichtbar wurde, ſondern das Waſſer aus dem mit der Retorte verbundenen pneumatiſchen Apparat in dieſe zurückſtieg — die Säuren ſeien Körper, welche viele Luft abſorbiren, und die Luftentwicklung bei Miſchung von Alkalien mit Säuren komme theilweiſe von den letzteren her. Dieſe Unbeſtimmtheit in den Meinungen über die Efferveſcenz und ihren Zuſammenhang mit der Kauſticität dauerte fort, bis Black ſeine Arbeiten dieſem Gegenſtande zuwandte, und über die Urſache der Kauſticität der Alkalien Anſichten entwickelte, welche jetzt noch als die wahren anerkannt werden.

Black. Black wurde zu dieſen Unterſuchungen veranlaßt durch die Streitigkeiten, welche damals in England hinſichtlich der verſchiedenen Wirkſamkeit der verſchiedenen Arten kauſtiſchen Kalkes in Bezug auf die Auflöſung der Harnſteine geführt wurden; einige Aerzte behaupteten, das Kalkwaſſer werde zu dieſem Zweck am beſten aus Kalkſtein gemacht, und dieſes ſei beſſer, als das mit gebrannten Auſterſchalen bereitete, andere das Gegentheil. Black nahm ſich vor, verſchiedene ſolcher kauſtiſcher Körper zu unterſuchen, und 1755 bereits lagen als Reſultate dieſer Forſchung die Beweisführung, daß die Magneſia eine beſondere Erde ſei, und die Aufdeckung des Unterſchiedes zwiſchen ätzenden und efferveſcirenden Laugenſalzen vor. Aus den Nachrichten, die über Black's Tagebuch ſeiner Arbeiten bekannt geworden

ſind, geht hervor, daß er anfänglich ſelbſt an die Exiſtenz einer Feuermaterie glaubte, welche durch ihre Verbindung mit dem Kalk dieſen kauſtiſch mache, und ſich von ihm an Alkalien übertragen laſſe. In einem ſeiner erſten Experimente unterſuchte er, ob dieſe Feuermaterie aus dem Kalk entweiche, wenn dieſer lange Zeit der Luft ausgeſetzt bleibt, da er dann zu mildem Kalk wird; er glaubte, der Kalk müſſe hierbei leichter werden, allein er fand, daß er ſchwerer wird, und daß eine beträchtliche Luftabſorption ſtattfindet. Er ſtellte nun entſprechende Verſuche mit Magneſia an; zuerſt ſtellte er feſt, daß die mit Säuren aufbrauſende Magneſia bei dem Glühen ſtark an Gewicht abnimmt, daß ſie nach dem Glühen nicht mehr mit Säuren brauſt, aber doch mit ihnen ganz dieſelben Salze bildet, wie nicht geglühte Magneſia. Er nahm ſich jetzt vor, die Subſtanz kennen zu lernen, welche bei dem Glühen der Magneſia weggeht, und deren Abſcheidung die Gewichtsverminderung bewirkt. Zu dem Ende glühte er magnesia alba in einer gläſernen Retorte, die er mit einer wohl abgekühlten Vorlage verſah, und erhitzte die erſtere bis zum Rothglühen. Er erhielt eine nur ſehr geringe Menge Waſſer, und doch hatte die Retorte bedeutend an Gewicht abgenommen. Jetzt richtete ſich Black's Gedankengang ſpecieller darauf, daß hier ein Gas entweichen ſein könne, und zugleich bemerkte er, daß es wohl daſſelbe Gas ſein möge, welches bei der Einwirkung der Säuren auf magnesia alba ſich entwickelt Er unterſuchte, woher die magnesia alba, die aus einer Auflöſung von calcinirter Magneſia in Säure durch mildes Laugenſalz gefällt wird, das Gas nimmt, welches ſie nach der Fällung efferveſcirend macht, und fand, daß ſie es nur von dem Laugenſalz nehmen könne. Es müſſen alſo auch die Laugenſalze im efferveſcirenden Zuſtande das Gas in ſich enthalten, welches bei dem Glühen der magnesia alba ſich aus dieſer entwickelt, und ſie verbinden ſich weiter nur mit Säuren, indem ſich dieſes Gas ausſcheidet; bei der Niederſchlagung eines Magneſiaſalzes durch mildes Alkali geht das Gas von dem letztern weg und tritt an die Magneſia, mit welcher vereinigt es ſich niederſchlägt. Er machte zur Beſtätigung dieſer Anſicht noch einen quantitativen Verſuch; er calcinirte eine gewogene Menge magnesia alba und löſte ſie dann in Schwefelſäure auf, was ohne Aufbrauſen vor ſich ging; die Löſung ſchlug er mittelſt Pottaſche nieder. Der Niederſchlag wog, gewaſchen und getrocknet, faſt genau ſo viel, wie die urſprünglich angewandte magnesia alba, und verhielt ſich in jeder Beziehung wie dieſe; die Pottaſche hatte an die

Anſichten über Kauſticität der Alkalien und d Kalkes. Black.

[illegible] über die [illegible] der Alkalien und des Kalkes.

Black.

calcinirte Magnesia die Menge Gas abgetreten, welche die letztere nöthig hat, um zu effervescirender magnesia alba zu werden. Er untersuchte das Gas, welches sich durch Säuren aus milden Alkalien oder Kalk oder magnesia alba entwickelt, und fing es besonders auf. Er nannte es fixe Luft, und entdeckte bald, daß es identisch ist mit dem bei der Gährung sich entwickelnden Gas.

So kam Black zu dem Schlusse, daß die effervescirenden Erden und Alkalien ein Gas als Bestandtheil in sich enthalten, welches aus den ersteren durch Hitze austreibbar ist, aus den letzteren nicht, welches aber aus beiden durch Säuren entwickelt werden kann; daß die von diesem Gas befreiten Alkalien und Erden ätzend sind, und daß ihre Aetzbarkeit also nicht auf einem Gehalt an einem besondern Stoff beruht, sondern ihnen im ganz reinen Zustande eigenthümlich ist; daß sie ätzend gemacht werden durch Abscheidung der fixen Luft; daß der Aetzkalk die Alkalien kaustisch macht, nicht durch Abgabe einer ätzenden Materie an sie, sondern durch Entziehung der fixen Luft von ihnen. Von dieser Gasart erkannte er, daß sie die Alkalien in einem gewissen Grade neutralisirt, durch Verbindung mit ihnen ihre ätzenden Eigenschaften aufhebt.

So geeignet auch Black's Erklärung war, über die Ursachen des Kaustischseins und Nichtkaustischseins der Alkalien Aufschluß zu geben, so wurde sie doch hartnäckig bestritten. Bald nach ihrer Bekanntwerdung erhob sich die alte Ansicht, daß Kausticität auf einem Gehalt an Feuermaterie beruhe, welche sich von einem Körper auf den andern übertragen lasse, mit neuer Kraft. Dies geschah namentlich in Meyer's Theorie über das Acidum pingue.

Meyer.

Johann Friedrich Meyer, Apotheker in Osnabrück, ein verdienstvoller Chemiker der damaligen Zeit, unternahm es in seinen »Chymischen Versuchen zur nähern Erkenntniß des ungelöschten Kalkes, der elastischen und elektrischen Materie, des allerreinsten Feuerwesens und der ursprünglichen allgemeinen Säure« (1764), die ältere Ansicht zu vertheidigen. Als Hauptgrund gegen Black's Theorie wurde angesehen, daß sie die Erhitzung des gebrannten Kalkes mit Wasser nicht erkläre. Meyer behauptete, der Kalk verliere bei dem Brennen nichts als Wasser; aus den Körpern, deren Verbrennung ihn erhitze, trete ihm aber Feuermaterie zu, und die Aufnahme von dieser sei es, welche ihn ätzend mache. Der milde Kalk und die milden Laugensalze seien die eigentlichen Alkalien, so rein man sie darstellen könne,

und das Aufbrauſen mit Säuren komme ihnen als eine weſentliche Eigenſchaft zu. Brauſen ſie mit Säuren nicht auf, ſo komme dies daher, weil ſie ſchon mit einem ſäureähnlichen Körper verbunden ſeien; ſo z. B. brauſe eſſigſaures Kali nicht, wenn man es in Schwefelſäure auflöſe. Nach dem Brennen des Kalkes brauſe er nicht mehr mit Säuren; es müſſe ihm alſo ein ſäureähnlicher Stoff zugetreten ſein, oder mit anderen Worten, die Feuermaterie, welche ſich während des Brennens mit ihm verbinde, müſſe ſelbſt ſaurer Natur ſein. Um dieſer Feuermaterie einen chemiſchen Namen zu geben, bezeichnete ſie Meyer als acidum pingue, fette Säure, aus dem Grunde, weil die ſeiner Meinung nach mit ihr vereinigten Alkalien (die ätzenden) eine fettähnliche Beſchaffenheit bei Berührung mit dem Finger wahrnehmen laſſen. Die ätzenden Alkalien ſind alſo nach Meyer Mittelſalze, beſtehend aus Alkali und acidum pingue; die Darſtellung derſelben geht aus von der des Kalkſalzes, welches erhalten wird, indem man das acidum pingue bei ſeinem Freiwerden in der Verbrennung an Kalk concentrirt; andere Salze, das Kali-, Natron- und Ammoniakſalz z. B., werden dargeſtellt durch Zerſetzung des Kalkſalzes; jene Alkalien entziehen dem Kalkſalze die Säure, und werden dadurch ätzend, während der Kalk, ſeiner Säure und ſomit der Urſache ſeiner Kauſticität beraubt, milde zurückbleibt. Aus dem Kalkſalze wird aber das acidum pingue theilweiſe ſchon durch Waſſer ausgetrieben, und da es faſt reine Feuermaterie iſt, ſo muß eine ſtarke Erhitzung ſtattfinden.

Anſichten über Kauſticität der Alkalien und d Kalkes. Meyer.

So weit iſt gegen die Meyer'ſche Theorie, von dem Standpunkt der Anhänger des phlogiſtiſchen Syſtems aus, nichts einzuwenden; ſie bekümmert ſich nicht um die quantitativen Erſcheinungen und erklärt die qualitativen vortrefflich. Die Lehre vom acidum pingue iſt die letzte bedeutende theoretiſche Leiſtung der Richtung, welche durch die Aufſtellung der phlogiſtiſchen Theorie eingeleitet worden war; Meyer's Lehre repräſentirt dieſe Richtung in ihrer ganzen Eigenthümlichkeit, mit allen Vortheilen, die der Wiſſenſchaft durch conſequente Erklärung und Zuſammenfaſſung iſolirter Thatſachen erwuchſen, und mit allen Nachtheilen jener Richtung. Und ebenſo iſt der Umſturz der Theorie vom acidum pingue das Vorſpiel der Widerlegung der ganzen Phlogiſtontheorie; in allen Einzelnheiten gleichen ſich die Reform der Lehre von der Kauſticität durch Black und die ſpätere Reform der Lehre von der Verbrennung durch Lavoiſier; in allen Einzelnheiten entſprechen ſich die Einwürfe, welche die Anhänger der

jetzt über die
ticität der Al-
n und des
Kalkes.
Meyer.

älteren Ansichten gegen die Neuerungen machten, die Uebergänge, auf w
chen den nicht mehr abzuweisenden neuen Lehren beizutreten man
endlich entschloß. Die Betrachtung der Einwürfe gegen Black's The
und der Modificationen, wodurch man sie mit der ältern Ansicht in H
monie bringen wollte, beschäftigt uns jetzt; die Uebereinstimmung, we
die Einwürfe gegen die antiphlogistische Theorie und die Modification
die man an ihr anzubringen suchte, mit jenen zeigen, wird uns bei
speciellen Geschichte der Verbrennung und des Sauerstoffs sichtbar werd

Meyer's Theorie litt aber, abgesehen von der gänzlichen Verna
lässigung der quantitativen Erscheinungen, auch noch an anderen Gebrech
die selbst einige Anhänger der Richtung, nur die qualitativen Erscheinun
zu beachten, gegen sie auftreten ließen. Zuvörderst wurde das acidum ping
in gar zu vielen Fällen als Vehikel zu gewagten Erklärungen gebrau
auf dem Gehalt an ihm sollte die Kausticität der Alkalien beruhen, und
sollte auch die Ursache der ätzenden Eigenschaften der Säuren sein.
den Mittelsalzen, wo es hiernach in größter Menge sich vorfinden sol
wäre also die stärkste Kausticität zu suchen; diese aber ist in ihn
vielmehr verschwunden. Meyer erklärte diese Erscheinung als du
das Entweichen des acidum pingue verursacht; daß dieses aber bei
Vermischung einer Säure mit einem Alkali frei werde, beweise die bei d
sem Vorgange sich entwickelnde Hitze. Weiter ist nach ihm das acidu
pingue der Stoff, durch dessen Aufnahme die Metalle bei der Verkalku
an Gewicht zunehmen, und zugleich ist es auch wieder die Feuermate
welche bei dem Verbrennen von Kohlen aus diesen frei wird. So
stimmt in dem letzteren Falle sein Begriff mit dem des Phlogistons üb
ein, aber in dem erstern ist er diesem entgegengesetzt; und man machte
Recht dagegen geltend, daß nach dieser Betrachtungsweise das Verkalken v
Metallen und das Verbrennen von Kohlen nicht als analoge, sondern v
mehr als entgegengesetzte Vorgänge anzusehen wären. Es wurde auch d
acidum pingue als die Ursache der Farbe vieler durch Hitze bereiteter Kör
des Zinnobers z. B., betrachtet. Endlich aber soll das acidum ping
welches fast reine, nur mit wenig eines andern Körpers zu einer Art Sä
verbundene Feuermaterie sei, materieller Natur sein, und nur durch
Verbrennung materieller Dinge entstehen; es soll durch die Verbrennu
von Holz, Kohlen u. s. w. erhalten werden können, allein nicht in d
Wärme enthalten sein, welche von der Sonne ausgeht; nach Meyer ka

man durch die Hitze der Sonnenſtrahlen, wenn man ſie auch durch ein Brennglas verſtärkt, Kalk nicht kauſtiſch brennen. Anſichten über Kauſticität fallen auf Kalkerde

Meyer's Theorie gewann viele Anhänger; die ſcheinbare Einfachheit ſeiner Erklärungsweiſe, der Umſtand, daß er eine in die Sinne fallende Eigenſchaft, das Aetzendſein, durch den Gehalt an einer beſtimmten Subſtanz erklärte, während nach Black das Zukommen einer eminenten Eigenſchaft auf nichts weiter beruhen ſollte als auf dem Verluſt eines Beſtandtheils, ließen viele Chemiker an die Exiſtenz eines acidum pingue glauben. Dazu kam, daß Meyer, ein geübter praktiſcher Chemiker, für Alles, was die Aetzendmachung der Alkalien angeht, ſo beſtimmte und brauchbare Vorſchriften gab, daß dieſe Operationen nach ſeinen Angaben beſſer gelangen als nach jeder andern, was denn auch als ein Beweis für die Richtigkeit ſeiner theoretiſchen Anſichten betrachtet wurde. Meyer.

Zwiſchen den Anhängern Black's und Meyer's entſpann ſich jetzt ein Streit, der mehrere Jahre hindurch die Chemiker vorzugsweiſe beſchäftigte. Nimmt der Kalk bei dem Aetzendwerden etwas auf, und iſt dies die Urſache der Kauſticität; oder verliert er etwas, und iſt dies die Urſache; oder endlich verliert er etwas und nimmt er zu gleicher Zeit etwas auf? Ueber dieſe Fragen äußerten ſich viele Chemiker und mit ſehr verſchiedenen Anſichten. Kampf zwi Black's und M Theorien

Für Black's Lehre erklärten ſich offen zuerſt mehrere ſeiner Landsleute. David Macbride, der ſpäter als Wundarzt ſich rühmlichſt bekannt gemacht hat, trat in ſeinen Experimental Essays on the fermentation of alimentary mixtures, on the nature and proprieties of fixed air etc. (1764) der Anſicht bei, daß das Kauſtiſchwerden des Kalkes nur auf dem Weggehen der fixen Luft beruhe. In demſelben Sinne äußerte ſich Cavendiſh in ſeiner 1766 erſchienenen Arbeit über die Kohlenſäure.

Zu dieſer Zeit wurde aber auch der Einfluß der von Meyer 1764 öffentlich mitgetheilten Theorie merkbar. Viele deutſche Chemiker hingen ihr an; unter den franzöſiſchen vertheidigte ſie hauptſächlich Baumé, und ſtützte ſich auf ſie in den Erklärungen, welche er in ſeinem Manuel de chymie 1766 gab. Baumé verwarf zwar den Namen acidum pingue, und hielt das, was Meyer damit bezeichnet hatte, geradezu für Feuermaterie, ſeine Anſicht an die ſchon von Lemery ausgeſprochene anknüpfend, allein er veränderte nur den Namen, und ſeine Erklärungen ſind ſonſt die von Meyer gegebenen.

Theorien über die Natur der Alkalien und des Kalks. Kampf zwischen Jacquin und Meyer's Theorien.

Dem von vielen Seiten der Meyer'schen Theorie gegebenen Beifall stellte sich zuerst Jacquin*) der ältere in Wien entgegen; 1769 publicirte er sein Examen chemicum doctrinae Meyerianae de acido pingui et Blackianae de aëre fixo, respectu calcis, welches auch in einer deutschen Uebersetzung 1770 herauskam. Er wiederholte die Versuche von Black und Macbride, bestätigte sie, und schloß sich der Theorie des Erstern an; er suchte zugleich die Aetzkraft der von fixer Luft befreiten Alkalien in der Art zu erklären, daß er annahm, sie beruhe auf dem Bestreben der ätzenden Substanzen, sich mit Luft zu verbinden; Luft werde dem organischen Körper, womit ätzende Substanzen in Berührung kommen, entzogen, und dieser so zerstört. Gleichzeitig trat Spielmann in einem Examen acidi pinguis 1769 gegen Meyer und gegen Black auf; er leugnete, daß die Aetzendwerdung auf Verlust an fixer Luft, und auch, daß sie auf Verbindung mit Feuermaterie beruhe; nach seiner Meinung wird der Kalk kaustisch, indem er beim Brennen Wasser verliert, und Kausticität ist das Bestreben, sich mit Wasser zu verbinden; die kaustische Wirkung beruht in dem Entziehen des Wassers aus den organischen Substanzen.

Auf Jacquin's Vertheidigung der Black'schen Theorie folgten alsbald zahlreiche Angriffe auf dieselbe, und Rechtfertigungen der Meyer'schen Lehre. Wir nennen hier nur die bedeutenderen. Kranz, Professor in Wien, äußerte sich heftig gegen Jacquin in seiner Examinis chemici doctrinae Meyerianae de acido pingui et Blackianae de aëre fixo rectificatio (1770), mehr indeß Grobheit als Gelehrsamkeit und Scharfsinn dabei verrathend; Wiegleb veröffentlichte (in demselben Jahre) seine »Vertheidigung der Meyer'schen Lehre vom acido pingui gegen verschiedene dagegen gemachte Einwendungen«. Der Letztere stützte sich auf etwas, dessen Rich-

*) Nicolaus Joseph von Jacquin, geboren 1727 zu Leyden, wurde 1768 Professor der Chemie und Botanik zu Wien, wo er 1817 starb. Außer der oben erwähnten Schrift erschienen von ihm noch für die Chemie: Anfangsgründe der medicinisch-praktischen Chemie (1783, neue Auflagen 1785 und 1798), und von 1778—1781 eine Sammlung von Aufsätzen unter dem Titel: Miscellanea Austriaca ad botanicam, chemiam et historiam naturalem spectantia, welche von 1786—1796 unter dem Titel: Collectanea ad botanicam etc. spectantia fortgesetzt wurde. — Sein Sohn Joseph von Jacquin, welcher dieselben Lehrfächer an der Wiener Universität nach seinem Vater bekleidete, schrieb ein Lehrbuch der allgemeinen und medicinischen Chemie (erste Auflage 1793—1805). Dieser starb 1838.

gkeit allerdings der Meyer'schen Theorie zur großen Bestätigung gedient
itte, daß man nämlich vermittelst der Hitze der Sonnenstrahlen Kalk
cht kaustisch brennen könne; daß hierin Meyer Recht habe, glaubte
Wiegleb, auf verschiedene, nicht von ihm selbst angestellte, aber ihm
ch zuverlässig erscheinende Versuche sich berufend. Er vergaß hier,
ß diese Frage längst schon erledigt war, insofern als eine bekannte That-
he dastand, daß die Metalle durch Calcination im Focus eines Brennspie-
s allerdings an Gewicht zunehmen, und daß also die Feuermaterie, welche
ses hier bewirken sollte, mit der identisch sein muß, die durch Verbren-
ng irdischer Stoffe entstehen, und auch mit der, welche durch Vereinigung
t Kalk diesen ätzend machen sollte. Das Letztere zeigte aber noch besonders
: Wiener Apotheker Johann Jacob Well in seiner »Rechtfertigung
: Black'schen Lehre von der fixen Luft, gegen die von Hrn. Wiegleb
gegen gemachten Einwürfe« (1771), der das Experimentum crucis an-
lte, und Kalk vermittelst eines Brennspiegels kaustisch brannte, ihn auch so
bereitet mit ganz denselben Eigenschaften begabt fand, welche auf gewöhn-
he Weise gebrannter Kalk hat. Das Letztere bestätigte auch Bucholz
seinen »chemischen Versuchen über das Meyer'sche acidum pingue«
771). Allein noch gaben die Anhänger dieser Lehre die Sache nicht ver-
en; die Erhitzung des gebrannten Kalkes mit Wasser glaubten sie durch-
s nicht anders als aus dem Freiwerden von Feuermaterie, welche der
lk bei dem Brennen eingesogen habe, erklären zu können. Der Greifs-
lder Professor der Chemie, Christian Ehrenfried Weigel, hielt
namentlich in seinen Observationibus chemicis et mineralogicis (1771),
t, daß diese Erscheinung das Eingehen von Feuermaterie in eine chemi-
e Verbindung bestimmt erweise, ohne daß er jedoch für dieselbe
eyer's Ideen über das acidum pingue in ihrem ganzen Umfange an-
annte. Well veröffentlichte deßhalb abermals eine »Forschung in die
sache der Erhitzung des ungelöschten Kalkes, nebst einigen freimüthigen
danken über die dessen Erhitzung bewirken sollende Feuermaterie« (1772)
d suchte darin das Phänomen ohne Zuhülfeziehung eines solchen hypo-
tischen Stoffes zu erklären, ohne indeß mit seiner Ansicht besondern An-
ng zu finden. Weigel replicirte; besonders aber glaubte Wiegleb die
istenz der Feuermaterie nicht leugnen zu können, und gab 1775 in den
merkungen, die er zu seiner Ausgabe von Vogel's Lehrsätzen der Chemie
chte, eine Erklärung, welche die Ansichten Black's und die der Anhänger

Ansichten über Kaustizität der Alkalien und d Kalkes.

Kampf zwisch Black's und Mey Theorien.

Ueber die Theorie der Kalke und Kalien und [illegible] Meyer's Theorien.

einer Feuermaterie versehenen sollte. Diese Erklärung ging sehr einfach darauf hinaus, daß der Kalk bei dem Brennen die Luft verlieren, dagegen Feuermaterie aufnehmen solle; von dem ersteren Umstand rühre her, daß er sich nach dem Brennen mit Säuren ohne Aufbrausen vereinige, von dem letztern, daß er sich in Berührung mit Wasser erhitze. Weniger Ansehen gewann eine Ansicht, welche de Smeth zu Utrecht in seiner Dissertatio de aëre fixo (1772) aufstellte. Auch er erklärte sich gegen Black's Theorie, ob er gleich constatirte, daß der Aetzkalk bei seinem Mildwerden an der Luft schwerer wird, was er indeß als größtentheils auf einer Anziehung von Wasser beruhend ansah. Seine Beweise gegen Black beruhten vorzüglich auf Verwechselungen zwischen Aufbrausen und Sieden, und zwischen der fixen Luft und der gemeinen; wir brauchen auf diese Irrthümer hier nicht näher einzugehen.

Obgleich bedeutende Autoritäten, wie z. B. Scheele 1781, sich ohne Rückhalt für die Black'sche Theorie aussprachen, gewann doch die von Wiegleb vertretene Ansicht in Deutschland mehrere Anhänger, da sie für Diejenigen, welche sich bisher für die Existenz eines acidum pingue ausgesprochen hatten, einen Uebergang zur Anerkennung der Black'schen Lehre in sich schloß, ohne daß die früher gehegte Meinung damit gänzlich widerrufen wurde. Girtanner in Göttingen publicirte namentlich 1781 Versuche, durch welche er die Existenz der Feuermaterie in dem gebrannten Kalk direct nachzuweisen glaubte. In diesen (ungenauen) Beobachtungen ermittelte er zuerst, wie viel Kalkerde und wie viel Luftsäure in dem rohen Kalk enthalten ist, indem er die letztere mit Säuren austrieb; dann machte er den Kalk durch Brennen ätzend, und fand, daß der Glührückstand mehr wog, als das Gewicht der in dem angewandten Kalk enthaltenen reinen Kalkerde seiner Meinung nach betragen sollte: der Ueberschuß konnte, wie er meinte, nur Feuermaterie sein. Ebenso sprach sich Scopoli*), der die Ansichten der meisten italienischen Chemiker der damaligen Zeit repräsentirte, in seiner

*) Johann Anton von Scopoli war 1721 zu Kleinstbal in Tyrol geboren; er bekleidete längere Zeit die Stelle eines Münz- und Bergdirectors zu Schemnitz, und von 1777 die eines Professors der Chemie zu Pavia, wo er 1788 starb. Eine Reihe naturhistorischer Aufsätze publicirte er in seinen Annis Historico-Naturalibus (1769—1772) und in seinen Dissertationibus ad scientiam naturalem pertinentibus (1772); seine Fundamenta chemiae praelectionibus publicis accommodata erschienen 1777, seine Uebersetzung des Macquer'schen Wörterbuches 1783.

Ueberſetzung des Macquer'ſchen Wörterbuches 1783 dahin aus, daß eine Feuermaterie in dem ungelöſchten Kalk nothwendig anzunehmen ſei. Und doch hatte Macquer in der zweiten Auflage ſeines Werkes (1778) die Aetzbarkeit des gebrannten Kalkes und ſeine Erhitzung mit Waſſer ſehr richtig dahin erklärt, daß der Kalk wie die anderen ätzenden Alkalien nur wegen ihrer großen Neigung, Verbindungen einzugehen, dieſe Erſcheinung zeigen, nur aus dieſer Urſache den Zuſammenhang organiſcher Körper aufheben und ſich als kauſtiſch ausweiſen.

Anſichten über Kauſticität der Alkalien und des Kalkes.

Kampf zwiſchen Black's und Macquer's Theorien.

Die Frage, ob die Kauſticität neben dem Freiſein von fixer Luft auf einem Gehalt an einer beſondern Feuermaterie beruhe, wurde unter den Chemikern erſt dann allgemein entſchieden, als Lavoiſier's Verbrennungstheorie, und mit ihr Alles, was dieſer Gelehrte ausgeſprochen und vertheidigt hatte, ohne weiteren Widerſpruch angenommen wurde. In ſeinen Opuscules physiques et chymiques hatte Lavoiſier 1774 auch die Kauſticität und ihren Gegenſatz zu dem Gehalt der Alkalien an fixer Luft behandelt, und hier geradezu Black's Anſichten entwickelt. Er trat ihnen nicht bei, ſondern er ſprach ſie als der Beachtung neu zu empfehlende aus. Lavoiſier giebt hier einen Bericht über die verſchiedenen Anſichten hinſichtlich der Kauſticität; ſeine Angaben über Black's Theorie ſind ſehr trocken, kurz und unbefriedigend; um ſo vollſtändiger werden die Anſichten über das acidum pingue und die Einwürfe gegen Black's Lehre hervorgehoben, und ihnen mehr als verdiente Anerkennung gezollt, ſo daß die Sache wirklich in dieſer Darſtellung ausſieht, als ob der Standpunkt der Wiſſenſchaft der Art ſei, daß ihm die Hypotheſe einer Feuermaterie als Urſache der Kauſticität bisher am beſten entſprochen habe, als ob Black's Lehre eine individuelle Anſicht geweſen ſei, die nicht überzeugt habe. Nachdem ſo der Einfluß Black's nach Kräften durch die Hervorhebung der gegen ihn gemachten Einwürfe neutraliſirt, und die Sache noch gar nicht entſchieden ſcheint, entſcheidet ſie Lavoiſier, und zwar genau wie Black.

Erledigung des Streits über die Kauſticität.

Von der Zeit an, wo die antiphlogiſtiſche Theorie die herrſchende wurde, blieb nun auch Black's Theorie des Unterſchieds zwiſchen kauſtiſchen und nichtkauſtiſchen Alkalien, die allgemein angenommene, und eine beſondere Feuermaterie ward zur Erklärung der Kauſticität nicht mehr nöthig befunden. Ein beſonderer Grundſtoff des Aetzendſeins wird von den Chemikern nicht mehr angenommen. Doch iſt der Glaube an ihn noch nicht ganz verſchwunden; die Homöopathen benutzen ſogar ſeine Heilkraft, wie denn

Ansichten über die Natur der Alkalien und des Kalkes.

Hahnemann (noch 1830) eine weitläufige Darstellung seiner Bereit und arzneilichen Wirkungen gab. Die Ansicht, welche dieser sich übe Kaustricität machte, war die vermittelnde, vor ihm zuletzt von Girtan (Seite 40) vertheidigte; wie man schon zu Meyer's Zeit in dem Des von Aetzkali mit Schwefelsäure etwas Acidum pingue-artiges zu h glaubte, so lehrte auch Hahnemann, das Causticum durch Destill von frisch gelöschtem Kalk mit doppelt schwefelsaurem Kali und Wass concentrirter Lösung zu erhalten.

Ansichten über die Entstehung der Alkalien.

Ungefähr gleichzeitig mit diesem Gegenstande wurde ein anderer St punkt erledigt, welcher lange Zeit hindurch die Chemiker beschäftigt h Es war dies die Frage nach der Entstehung der Laugensalze; ob nä das aus Holzasche zu gewinnende Alkali in dem Holze schon fertig ge sei, oder ob es erst bei der Verbrennung gebildet werde. Um den G kennen zu lernen, wie sich die richtige Einsicht in Betreff dieses Pun ausbildete, müssen wir wieder weiter zurückgehen.

Ueber die Entstehung des Laugensalzes haben sich die Alten nur n geäußert. Plinius, wo er von dem Laugensalze handelt, welches den Natronseen in Macedonien gewonnen wurde, spricht sich dahin daß es der Einwirkung der Sonne seine Entstehung verdanke, da es in den Hundstagen, zur Zeit der größten Hitze, oben auf dem Wasser schwimme. Die arabischen Chemiker haben sich auf keine Betrachtung den Ursprung des Alkali's eingelassen. Unter den Alchemisten äußert

Basil. Valentinus.

Basilius Valentinus in einer Weise, die vermuthen lassen kann, er das Alkali als in dem Holz und Weinstein vor der Verbrennung existirend angenommen habe; indeß ist sein Ausspruch nicht bestimmt sagt nur: im Rebenholz, im Weinstein steckt das Salz, und spricht nicht aus, daß es erst durch die Verbrennnng erzeugt werde. Auf d Grund hin hat man ihn zu Denen gezählt, welche die Präexistenz Alkali's in den Pflanzen behaupten. In derselben Weise äußern sic Chemiker aus dem Zeitalter der medicinischen Chemie; Paracelsu seinem Tractat de sale communi, Quercetanus in seiner Pharm poea dogmatica (1615), Beguin in seinem Tirocinium chemi (1608), Libavius in seiner Alchymia (1595), Le Fèvre in se

Hiärne.

Traité de la chymie (1660), und viele Andere. Urban Hiärne s sich in seinen Actis et tentaminibus chymicis (1706) bestimmt dahin

eß zwar das flüchtige Laugenſalz, welches man bei der trocknen Deſtillation Ansichten über Entſtehung des Salzes.
en Gewächſen manchmal erhalte, als erſt unter dem Einfluß der Hitze bildet anzuſehen ſei, daß aber das fixe Alkali, welches ſich aus der Aſche er Pflanzen ziehen laſſe, in den letzteren ſchon vor der Verbrennung enthal- n geweſen ſei. Das Letztere behauptete auch Bourdelin*) in den Memoi- Bourdelin.
n der Pariſer Akademie für 1727 in einer Abhandlung sur la formation les sels lixiviels und für 1730 in einer andern sur le sel lixiviel de gayac, und ſuchte beſonders für dieſe Holzart die Präexiſtenz des Alkali's chen vor der Verbrennung zu beweiſen. Seine Anſicht war, das Alkali ei in dem Holz an eine Säure gebunden enthalten, durch die Verbrennung rde die Säure zerſtört und das Alkali nur frei gemacht, nicht geſchaffen. r bereits ſuchte das Alkali aus dem unverbrannten Holze durch Auf- ſungsmittel auszuziehen, und ohne Anwendung von Feuer darzuſtellen.

Aber ſehr viele Anhänger hatte auch lange die entgegengeſetzte An- ſicht, daß das Alkali keineswegs ſchon gebildet in der Pflanze exiſtire, ſondern daß es vielmehr erſt durch die Verbrennung erzeugt werde. Dies behaupteten ſchon van Helmont und Boyle, und zwar ſagt Letzterer Boyle.
deſſen Zweck es iſt, nachzuweiſen, daß das Principium salinum, welches man aus den verbrennlichen Körpern erhalte, nicht als ein Element zu be- trachten ſei, ſondern eher als erſt gebildet, als zuſammengeſetzt angeſehen werden müſſe) ausdrücklich, daß jedes Alkali, gerade als ſolches, nur dem Feuer ſeine Entſtehung verdanke. Im Chemista scepticus (1661) erklärt er ſich folgendermaßen: Dubitari potest, utrum fixum illud et alcalizatum sal, quod tam unanimi consensu salinum incineratorum corporum principium habetur, non sit, qua alcalizatum, ignis productio? Quam- vis enim sapor tartari, exempli gratia, arguere videatur, ipsum, prius quam uratur, salem continere, ille tamen sal, cum valde sit acidus, sapore plane discrepat a calcinati tartari sale lixiviato. — Sal alcalizatum, quantum ego quidem memini, ulla alia via, praeter inci- nerationem, nequit produci. Den erſten ausführlichen Beweis für dieſe

*) Louis Claude Bourdelin war 1696 in Paris geboren; 1725 trat er in die Akademie ein. Bald darauf wurde er zum Profeſſor der Chemie an dem Jardin des plantes ernannt, in welcher Eigenſchaft er durch Macquer 1770 erſetzt wurde. Er ſtarb 1777. Seine chemiſchen Schriften beſchränken ſich auf wenige, in den Memoiren der Pariſer Akademie abgedruckte, Abhandlungen.

Ansichten über die Entstehung der Alkalien. Cox.

Ansicht suchte der Engländer Daniel Cox zu führen, von welchem ein Discourse denying the praeexistence of alcalizate or fixed salt in any subject, before it ware exposed to the action of the fire in die Philosophical Transactions für 1674 aufgenommen ist. Von dem flüchtigen Laugensalz, welches aus Kräutern, die in Fäulniß übergegangen sind, erhalten werden könne, urtheilt dieser, daß es schon vor der Austreibung durch Feuer in ihnen enthalten gewesen sei; von dem fixen aber meint er, daß es erst durch die Verbrennung entstehe. Er stützt sich dabei auf folgende Gründe: Wäre das fixe Alkali schon in den Pflanzen in solcher Menge, wie es sich nach dem Verbrennen zeige, enthalten, so müßte man seine Gegenwart durch chemische Versuche entdecken können, was nicht der Fall sei; enthielten die Pflanzen fixes Alkali, so müßten die Thiere, welche sie verzehren, auch fixes Alkali enthalten, man finde aber in ihnen davon keine Spur, sondern nur flüchtiges; verbrenne man Pflanzen, die noch grün seien, so erhalte man kein Alkali, sondern nur Mittelsalze; lasse man Pflanzen ganz verfaulen, so erhalte man nicht die geringste Menge von fixem Alkali; wäre endlich dieses schon in allen Pflanzen enthalten, so müsse es je nach der verschiedenen Natur der Pflanzen verschieden sein, es sei aber immer dasselbe fixe Alkali, welches man durch die Verbrennung erhalte, und derselbe Proceß, die Verbrennung, sei also als die Ursache seiner Lemery. Entstehung zu betrachten. — Derselben Ansicht ergeben, sagt N. Lemery in seinem Cours de chymie (1675): Je dis, qu'il n'y a point de sel Alkali fixe dans la plante, mais que par la calcination, le feu a fixé une portion du sel acide essentiel avec des terrestreitez, qui ont rompu le plus subtil de ses pointes, et l'ont rendu poreux et en forme de chaux; c'est à cause de ces pores que cette espèce de sel se liquefie si facilement quand on l'expose à l'air; ce sont aussi ces terrestreitez, qui le rendent Alkali. Auch Tachenius, Becher und Kunkel sahen jedes fixe Alkali als erst durch Verbrennung hervorgebracht Stahl. an. Die hauptsächlichste Stütze indeß erhielt diese Ansicht an Stahl. Der Letztere gründete seinen Beweis vorzüglich auf die angebliche Beobachtung, daß das Extract einer gewissen Menge Holz mehr Alkali nach dem Eindampfen und Verbrennen gebe, als eine gleiche Menge Holz unmittelbar eingeäschert. Stahl erklärte dies in der Art, daß in dem Holze die entfernteren Bestandtheile des Laugensalzes, aus welchen es durch das Feuer zusammengesetzt werde, zu weit von einander lägen, und bei

dem Abbrennen einzeln durch das Feuer verjagt würden, ehe ſie ſich zu Alkali verbinden könnten; im Extract hingegen lägen dieſe Theile einander ganz nahe, und würden ſomit alle vom Feuer zu Alkali vereinigt. Ansichten über Entſtehung der Alkalien. Stahl.

Stahl beruft ſich noch auf folgenden Verſuch: Man nehme irgend eine Pflanze unter denjenigen, welche ſich durch große Ergiebigkeit an feuerfeſtem Laugenſalz auszeichnen. Man trockne ſie und ziehe ſie mit Weingeiſt aus, ſo lange dieſer etwas aufnimmt. Das ſo extrahirte Holz behandle man mit kochendem Waſſer; dieſes werde bei dem Abdampfen eine Art von Salpeter hinterlaſſen. Allein durch Erhitzen des Rückſtandes aus dieſem Waſſer erhalte man kein wahres Laugenſalz, denn der Weingeiſt habe das harzartige Brennbare, welches zu dem Salpeter hinzukommen müſſe, um Alkali mit ihm zu bilden, entfernt; durch die abwechſelnde Behandlung mit Weingeiſt und mit Waſſer habe man die Beſtandtheile von einander getrennt, durch deren Vereinigung ſonſt bei dem Verbrennen das Alkali hervorgebracht werde.

In eben der Weiſe äußert ſich St. F. Geoffroy in einer Abhandlung über die Umwandlung ſaurer Salze in alkaliſche, welche die Memoiren der Pariſer Akademie für 1717 enthalten, und beweiſt ſeine Anſicht vorzüglich an einer Betrachtung, wie ſich aus Salpeter fixes Alkali durch Brennen bilde. Im Salpeter, meint Geoffroy, ſei die Hälfte Waſſer, ein Viertel Alkali oder alkaliſche Erde, und das letzte Viertel Säure. Durch Deſtillation könne man aus Einem Pfund Salpeter zwölf bis vierzehn Unzen ſaures Waſſer ziehen; der Rückſtand in der Retorte ſei eine Erde, aus welcher ſich kein alkaliſches Salz ausziehen laſſe. In jenem ſauren Waſſer betrage die eigentliche Säure, durch Concentriren an Alkali und Austrocknen beſtimmt, nur vier Unzen. Daß im Salpeter die Hälfte Waſſer ſei, laſſe ſich leicht erweiſen: laſſe man gereinigten Salpeter ſo lange ſchmelzen, bis er keine Blaſen mehr werfe, ſo verliere er die Hälfte ſeines Gewichts; löſe man die Maſſe in Waſſer auf, ſo erhalte man wieder die urſprüngliche Menge Salpeter. Seien nun in Einem Pfunde (ſechzehn Unzen) die Hälfte Waſſer und vier Unzen Säure, ſo können nur vier Unzen alkaliſche Erde darin ſein. Allein Ein Pfund Salpeter gebe doch durch Verpuffung mit Kohlen zehn bis zwölf Unzen fixes Alkali; dieſe müſſen, nach Geoffroy, ſich nothwendig erſt bilden, und zwar aus der Säure und der Erde des Salpeters und aus dem Brennbaren der Kohle, welche durch die Feuermaterie vereinigt werden. St. F. Geoffroy

Ansichten über die Entstehung der Alkalien.

Dieſe Deductionen, obwohl auf Verſuche gegründet, in denen Alles falſch iſt, fanden damals Beifall; über die Entſtehung des feuerfeſten Laugenſalzes ſprach ſich ganz in demſelben Sinn auch Neumann in einer Abhandlung über die alkaliſchen Salze aus, welche in die Philosophical Transactions für 1726 aufgenommen iſt, und von jener Zeit an glaubte man faſt allgemein, alles Alkaliſche in der Natur ſei ein ſecundäres Product, das flüchtige Laugenſalz werde durch Fäulniß, das feuerfeſte durch Verbrennung aus Säure, Phlogiſton und elementarer Erde zuſammengeſetzt. Wie dieſe Zuſammenſetzung vor ſich gehe, darüber waren die Begriffe etwas unklar; Stahl's Meinung faßt Demachy (1757) nach Juncker's Vorgang in der Ueberſetzung von des Letztern Conspectus chemiae folgendermaßen zuſammen: Tous les végétaux qui fournissent de l'acali fixe, contiennent un sel essentiel nitreux, beaucoup d'eau et de matière grasse. Une grande partie de cette eau et de cette matière grasse se dissipe pendant l'inflammation; la partie acide est aussi décomposée, mais s'attache à la base terrestre, et elle s'y combine avec la portion sulfureuse la plus fixe; ce qui forme du total une matière fixe, dissoluble dans l'eau, capable de dissoudre les graisses, et de se fondre au feu. — Die Hauptſache war aber, darzuthun, daß in den lebenden Pflanzen kein Alkali vorhanden ſei. Die Anſicht jener Zeit über dieſen Gegenſtand repräſentirt Boerhave ſo gut, daß wir etwas weitläufiger berichten wollen, wie er in ſeinen Elementis chemiae (1732) zu beweiſen ſucht, daß alles fixe Laugenſalz nicht von Anbeginn der Erde beſtanden habe, ſondern daß, was davon vorhanden iſt, erſt durch Verbrennung von Pflanzen gebildet worden ſei. Nachdem er die Kennzeichen des feuerfeſten Laugenſalzes angegeben hat, ſagt er weiter: Quousque rerum naturam novi exploratam hactenus, nunquam inventus fuit ullus sal naturalis, cui datae modo notae conveniunt. Omnes autem illi, de vegetabili materia, sola ignis actione producti fuerunt. Verum a nato orbe, atque in illo combustione facta vegetantium, semper orti fuerunt hi sales, quando arsere vegetabilia in cineres collapsa. Hinc ab omni tempore, assiduo, ubique, immensa copia fuit genita hujus salis, qui semper tandem in ipsam terram relapsus, una cum sparsis cineribus. Werde eine Pflanze anders, als durch Verbrennung, zerſtört, ſo zeige ſich kein Laugenſalz. Perpendere omnino debemus, quod omnia vegetabilia, cum omnibus suis partibus, quae a prima mundi origine in

Neumann.

Demachy.

Boerhave.

sentem usque horam excreverunt, si absque igne comburente, tempus cariosa iterum evanuerunt, nunquam vel unum granum lini fixi dederunt. Das Alkali gehöre alſo der Pflanze gar nicht conſtituirender Beſtandtheil an, weder ihrem Safte noch ihren feſten ilen. Universale et per omnia saecula confirmatum experimentum et, nihil unquam alkalini fixi a natura dari plantis constituendis; humores illarum sive firmas potius partes discutere placet. Itequae pronunciamus, conflari ignis urentis actione, non operatione rali vegetabili, alcalina fixaque salia. Boerhave ſtellt nun noch nal ſeinen Zuhörern vor, daß gefaulte Hölzer gar kein Alkali geben, beweiſt die Entſtehung des Alkali's bei der Verbrennung beſonders noch h die Vergleichung mit dem Glas, welches einige Pflanzen bei dem brennen geben; ſo wenig als dieſes Glas, ſo wenig ſei auch das Alkali landtheil der unverſehrten Pflanzen. Vos igitur, Auditores, qui erimento hoc omnia ordine perpendistis, confirmabitis, sales alcas, fixos, vegetabiles, hucusque solos notos, corpora habenda e per solam nata combustionem virtute ignis. Quin etiam credetis, ue hosce sales esse sobolem unius ignis, ac vitrum, quod de eribus maxime lixiviosis summa ignis liquefacientis potestate contur. Utque mortalium nemo cogitat, vitrum ita natum de vegete, summa ignis vi eliquato, sic pariter de hoc alcali omnino endum.

Zuſätze über Entſtehung der Salien. Boerhave.

Eine ſolche Argumentation mußte in der damaligen Zeit überzeugend L. Dazu kam, daß die Vertheidiger der Anſicht, das Alkali präexiſtire den Pflanzen ſchon vor der Verbrennung, den Beweis nicht durch Eximente gehörig zu unterſtützen wußten. Der Erſte, welcher gültige eximentelle Beweiſe für die Präexiſtenz der Alkalien in den Pflanzen gab, r Marggraf, welcher eine Abhandlung über dieſen Gegenſtand in den Marggraf. hriften der Berliner Akademie für 1764 publicirte. Der Gang ſeiner eit war der, daß er zu zeigen ſuchte, in einem natürlichen Pflanzenſaft, r in einem Theil eines ſolchen, wie in Weinſtein und Sauerkleeſalz, e ſich fixes Alkali nachweiſen, ohne daß eine Verbrennung des Saftes r ſeiner feſten Theile vorausgegangen ſei. Er führte an, daß Weinſtein kochendem Waſſer aufgelöst und mit Kreide geſättigt eine Lauge gebe, che auf Zuſatz von Salpeterſäure ſchöne Salpeterkryſtalle liefere; in den teren ſei aber bekanntlich fixes Alkali enthalten; alſo müſſe dies auch

Ansichten über die Bildung der Alkalien. Marggraf.

schon in dem unverbrannten Weinstein enthalten sein. Ebenso erhielt er Salpeter durch directes Auflösen des Weinsteins in Salpetersäure, und vitriolisirten Weinstein (schwefelsaures Kali) durch Behandeln von Weinstein mit Schwefelsäure. Er bemerkte, daß sich für viele aus frischen Pflanzen gezogene Säfte auf diese Weise die Präexistenz von fixem Laugensalz nachweisen lasse.

Rouelle.

Dieselben Erfahrungen wollte G. F. Rouelle schon früher gemacht und dieselbe Schlußfolgerung daraus gezogen haben. Er veröffentlichte 1771 eine Abhandlung über den Gehalt mehrerer Pflanzen an mineralischem Alkali (Natron), und bewies die Präexistenz des letztern in den ersteren, indem er diese, ohne sie zuvor zu verbrennen, mit einer verdünnten Mineralsäure behandelte; durch Abdampfen der abfiltrirten Flüssigkeit erhielt er dann ein Mittelsalz, dessen Alkali in der Pflanze enthalten gewesen sein mußte. Er versicherte bei dieser Gelegenheit, daß er die Präexistenz des gewöhnlichen fixen Alkali's (des Kali's) in den Gewächsen schon 1748 auf diese Art erkannt, und seine damaligen Arbeiten zwar nicht veröffentlicht, aber doch mehreren Freunden privatim mitgetheilt habe.

Viele Chemiker wurden durch alle diese Versuche nicht überzeugt. Die hauptsächlichsten Anhänger der Ansicht von der Bildung der fixen Alkalien durch das Feuer waren zu jener Zeit, als man kräftige experimentelle Beweise dagegen beizubringen anfing, Spielmann*) und Baumé; der Letztere erklärte sich in seinem Manuel de chymie (1766) eifrig für jene Ansicht, Spielmann in seinen Institutionibus chemicis (gleichfalls 1766), und in einer spätern Dissertation: Analecta de Tartaro (1780); ebenso vermochte er einen seiner Schüler, Rosenstiel, die Sache nochmals zu bearbeiten, und für seine Meinung neue Beweise zusammenzustellen, was

Spielmann.

*) Jacob Reinbold Spielmann, einer der letzten bedeutenderen Anhänger der Becher-Stahl'schen Schule, wurde 1722 zu Straßburg geboren. Er widmete sich zunächst der Pharmacie, und bildete sich besonders 1742 in Berlin für Chemie unter Pott und Marggraf aus; zugleich beschäftigte er sich mit dem Studium der Medicin, in welcher Wissenschaft er 1748 zu Straßburg promovirte und seit 1749 an der dortigen Universität als Professor thätig war. Er starb 1783. Sehr geschätzt waren zur Zeit ihrer Veröffentlichung seine Institutiones Chemiae (1763, 2te Auflage 1766), welche in mehreren Uebersetzungen auch weiter verbreitet wurden; außerdem hat er noch viele einzelne Theile der Chemie in Programmen und Dissertationen behandelt.

in einer Dissertatio de genesi et ortu salis alcali fixi vegetabilis (1776) versucht wurde. Die Gründe, welche man damals vorbrachte, werde ich, um Wiederholungen zu vermeiden, gleich unten bei Betrachtung der Anſicht Macquer's anführen, der Alles zu Gunſten der Lehre, daß Alkali bei der Verbrennung erzeugt werde, am ſorgfältigſten geſammelt hat. Gegen dieſe Lehre traten indeß jetzt gewichtige Gegner auf; Bergman erklärte ſich in ſeinen Anmerkungen zu Scheffer's chemiſchen Vorleſungen (1775) dagegen, vorzüglich aber Wiegleb*), welcher die von Marggraf angeſtellten Verſuche wiederholte, und in derſelben Richtung weiter fortſetzte (in ſeinen chemiſchen Verſuchen über die alkaliſchen Salze, 1774). Wiegleb ſuchte nicht allein zu zeigen, daß Alkali ſchon in den nicht verbrannten Pflanzen präexiſtire, ſondern auch, daß in dieſen alles Alkali fertig gebildet enthalten ſei, welches man durch Verbrennen aus ihnen erhalten kann. Und dies zu zeigen, war nothwendig, da eine Art vermittelnder Theorie damals vertheidigt wurde, welche zwar zugab, daß auch in den unverbrannten Pflanzen Alkali vorhanden ſei, zugleich aber auch behauptete, daß man durch die Verbrennung anſehnlich mehr deſſelben erhalte, als urſprünglich dageweſen ſei. Dieſe Theorie gab alſo die Präexiſtenz und die Schaffung durch das Feuer zu. Derartige vermittelnde Anſichten waren ſchon länger ausgeſprochen worden; Henkel hatte ſich bereits 1722 in ſeiner Flora saturnizans dafür erklärt, und viele, aber minder bedeutende, Chemiker waren ihm darin gefolgt, bis Macquer als der letzte und bedeutendſte Vertheidiger dieſer Lehre auftrat. Widerſprochen wurde ihr gegen 1780 von beiden ſich entgegengeſetzten Parteien, die man ſo zu vermitteln ſuchte; Spielmann behauptete, in dem Weinſtein ſei vor der Verbrennung gar kein Alkali, und Wiegleb, in ihm ſei da ſchon alles Alkali enthalten, was man durch Verbrennung aus ihm gewinnen könne. — Macquer in

Anſichten über Entſtehung der Alkalien.

Wiegleb.

*) Johann Chriſtian Wiegleb, geboren 1732 zu Langenſalza, ſtarb als Oberkämmerer und Apotheker daſelbſt 1800. Die deutſche Pharmacie und die wiſſenſchaftliche Chemie verdanken ihm viel; ſeine vorzüglichſten Schriften ſind: »Handbuch der allgemeinen Chemie« (1ſte Auflage 1781 — 1786, 3te Auflage 1796); »Deutſches Apothekerbuch« (gemeinſchaftlich mit Schlegel, 1793); »Chemiſche Verſuche über die alkaliſchen Salze« (1774); »Reviſion der Grundlehren von der chemiſchen Verwandtſchaft der Körper« (1777); »Geſchichte des Wachsthums und der Erfindungen in der Chemie in der neuern Zeit« (1790 — 1791); »Hiſtoriſch-kritiſche Unterſuchung der Alchemie« (1777). Auch als Ueberſetzer war er ſehr thätig.

ten über die bung der Al- kalien. Lavoiser.

seinem Dictionnaire de chymie (1778) leugnete nicht die Präexistenz von Alkali in den Pflanzen, doch meinte er, wegen der veränderlichen Menge des Laugensalzes, die sich in den unversehrten Vegetabilien nachweisen lasse, sei es wohl nicht als ein wesentlicher Bestandtheil derselben zu betrachten. Daß aber der größte Theil des Laugensalzes erst durch die Verbrennung zusammengesetzt und so hervorgebracht werde, beruhe auf vielen Beweisen, die ihm unwidersprechlich zu sein schienen. Denn wenn man die Pflanzen anders als durch Verbrennung zerlege, z. B. durch Ausziehen mit Wasser und Abdampfen, so erhalte man kein Alkali, sondern eine Säure (den Weinstein und das Sauerkleesalz z. B.; diese sauren Salze betrachteten damals viele Chemiker noch als Säuren). Wenn man dem Holz diese Säure durch Destillation oder durch Auslaugen entziehe, so gebe es dann bei der Verbrennung viel weniger Alkali, als ohne diese vorgängige Operation. Diese Säure sei also als der eine Grundstoff zu betrachten, aus welchem sich das Alkali bei der Verbrennung bilde; das sehe man auch daran, daß der Weinstein, der fast ganz Säure sei, sich in dem Feuer fast ganz in Laugensalz verwandle. Solche Pflanzen aber, welche wenig oder gar keine Säure enthalten, geben bei der Verbrennung auch nur wenig oder gar kein Alkali. Und zerstöre man die Säure dadurch, daß man das Holz in Fäulniß übergehen lasse, so erhalte man aus dem gefaulten und seiner Säure beraubten Holze fast gar kein Laugensalz.

lgung der Frage.

Mit Macquer's Auftreten bricht der Streit über die Entstehung der Alkalien fast plötzlich ab; die früheren Untersuchungen hatten die meisten Chemiker in den Stand gesetzt, die Gründe, die er hier zum letzten Mal als Beweise für die Erzeugung der Alkalien beibrachte, zu würdigen. Kein einzelner Chemiker trat gegen Macquer ausschließlich auf, aber in vielen Schriften aus den ersten Jahren nach 1780 findet man Macquer's Beweise richtig widerlegt; man findet darin hervorgehoben, daß bei der Fäulniß unter gewöhnlichen Umständen das Holz durch die Nässe ausgelaugt, und deßhalb an Laugensalz ärmer wird; man findet ebenso richtig die Beweise Anderer widerlegt, die einen Einfluß der Verbrennung auf die Bildung der Alkalien dadurch angezeigt finden wollten, daß, wie schon Libavius und Tachenius gefunden hatten, bei starkem Feuer weniger, bei gelinderem mehr Alkali aus demselben Holz erhalten werde, was richtig dahin erläutert wurde, daß diese Versuche, wenn sie genau wären, gegen die Ansicht sprechen würden, zu deren Gunsten sie angeführt wurden, daß sie aber sich einfach so erklären lassen,

die (irdenen) Tiegel, worin die Verbrennung vorgenommen wurde, nehmen bei ſtarkem Feuer mehr von dem Laugenſalz auf, und bei gelindem weniger. In dieſer Art fand Alles, was man für die künſtliche Hervorbringung der Laugenſalze angeführt hatte, bald und allgemein Widerlegung. Anſichten über Entſtehung der Kalien.

Dieſe irrige Anſicht hätte ſich vielleicht länger erhalten, wenn Stahl's Autorität längere Zeit unbeſtritten geblieben wäre; er hatte dieſer Anſicht die größte Stütze gegeben, und die letzten Vertheidiger derſelben ſind alle Anhänger des Stahl'ſchen Syſtems. Mit dem Umſturz des letzteren, mit dem Aufkommen der antiphlogiſtiſchen Theorie betrachtete man jenen Gegenſtand vorurtheilsfreier, und ſeit dieſer Zeit iſt über die Präexiſtenz der Laugenſalze in den Pflanzen, über die Unrichtigkeit der Anſicht, daß ſie nur unter dem Einfluß des Feuers geſchaffen werden, kein Zweifel mehr unter den Chemikern. So einleuchtend ſcheint dies jetzt zu ſein, daß man kaum begreift, wie früher daran gezweifelt werden konnte; auch hier ſehen wir wieder, — wie in ſo vielen Beiſpielen, welche uns die Geſchichte der Naturwiſſenſchaften vorführt, — mit welchem Aufwand von Kräften, mit welchen Kämpfen zwiſchen entgegengeſetzten Anſichten man erſt zu Reſultaten gekommen iſt, deren Inhalt man jetzt als ſich ganz von ſelbſt verſtehend anzuſehen gewohnt iſt.

Wir wollen, ehe wir die letzte wichtige theoretiſche Frage über die Alkalien, die hinſichtlich ihrer Conſtitution, näher in Betracht ziehen, zuvor noch Einiges über die Eintheilung der Körper anführen, welche man nach der Erkenntniß der oben als Merkmale alkaliſcher Subſtanzen angeführten Eigenſchaften zu dieſen rechnete.

Wie ſchon oben angegeben wurde, gab das feuerfeſte Laugenſalz den Anhaltspunkt ab, um andere, ihm in gewiſſer Beziehung analoge, Subſtanzen mit ihm in eine Klaſſe zuſammenſtellen zu laſſen. Von dem Alcali fixum findet man das Ammoniak als Alcali volatile zuerſt bei den Jatrochemikern, namentlich bei van Helmont, im Anfang des 17. Jahrhunderts unterſchieden. Eine weitere Unterſcheidung des feuerfeſten Alkali's in ſog. vegetabiliſches und mineraliſches (Kali und Natron) machte man erſt 1736. Eintheilung d. Alkalien.

Dieſe Eintheilung der wirklichen Alkalien erweiterte ſich bald in der Eintheilung der alkaliſchen Subſtanzen überhaupt, als man nämlich die Erden genauer unterſuchte und für Körper erkannte, welche mit den Alkalien in eine Kategorie gehören. Zur Vervollſtändigung deſſen, was hier über die Eintheilung der Alkalien angeführt wurde, müſſen wir alſo noch

Einiges in Betreff der ſinnigen Benennungen und Entdeckungen der Erden anzuführen.

Als gemeinſame Kennzeichen der Erden können in Anfang der Entwicklung chemiſcher Kenntniſſe vorzüglich die Feuerbeſtändigkeit und die Unlöslichkeit im Waſſer; auf welches Kennzeichen man hauptſächlich durch den Umſtand verleitet gekommen, daß man die Erden, wie die Kalkerde z. B., welche Feuerbeſtändigkeit und Unlöslichkeit im Waſſer ſind die beſtimmenden Eigenſchaften der Körper, welche eben die Chemiker unter dem Collectivnamen Erde bezeichnet, und hierdurch verwandelnd die charakteriſtiſchen Merkmale für die Erden, denen die verſchiedenen Chemiker noch verſchiedene andere, mehr untergeordnete, beigefügten. Den Begriff der Erde beſtimmte Bergman in ſeinen Elementis chemiae 1732 ſehr vollſtändig, indem er ihn ſagt: Terra est corpus fossile, simplex, durum, friabile, in igne fixum, in igne non fluens, in aqua, alcohole, oleo, aëre dissolvi non potens. Die Feuerbeſtändigkeit wurde ſtets als ein weſentliches Kennzeichen der Erden angenommen, und es erregte deßhalb vieles Aufſehen, als Marggraf 1768 eine weiche über flüchtige Erde durch Deſtillation des Flußſpathes mit Schwefelſäure erhalten haben wollte: der Irrthum, der hier zu Grunde lag, wurde bald aufgeklärt. In Beziehung auf die Schwerflüchtigkeit beſtimmte noch Bergman, daß ein Körper, welcher zu den Erden gerechnet werden ſolle, mindeſtens noch in dem Tauſendfachen ſeines Gewichtes an ſiedendem Waſſer unlöslich ſein müſſe.

Ich habe hier nur über die Erdarten als wirklich darſtellbare Subſtanzen in ihrem Zuſammenhang mit den Alkalien zu handeln, nicht über die Anſichten, die man mit dem Begriff der Erde als dem eines Grundſtoffs verband, noch über den figürlichen Sinn, den einige Chemiker dem Wort Erde beilegten, wie denn z. B. Becher darunter geradezu Element verſtand, und die bis dahin als Salz, Schwefel und Queckſilber bezeichneten hypothetiſchen Grundſtoffe verglasbare, brennbare und mercurialiſche Erde nannte. In Bezug hierauf habe ich hier nur anzuführen, daß man lange Zeit der Anſicht war, es exiſtire Eine Primitiverde, und was man als beſondere Arten von Erden unterſcheide, ſeien nur Spielarten und Verunreinigungen jener erſten Erde. Für dieſe Primitiverde hielt Becher die verglasbare Erde, und Stahl und alle Anhänger des phlogiſtiſchen Syſtems, ſelbſt noch Macquer, folgten ihm darin nach; die ver-

glasbare Erde glaubte man am reinſten in dem reinen Kieſel zu ſehen.

Doch wurde bald von den Chemikern eingeſehen, daß die Suppoſition einer Primitiverde als des hauptſächlichen Beſtandtheils aller Erdarten weniger Vortheil für das Studium dieſer Körper hat, als die empiriſche Aufſtellung ſolcher Erden als eigenthümlicher, welche man nicht weiter zu zerlegen vermag. Ueberblicken wir raſch, in welcher Reihenfolge die jetzt als eigenthümlich anerkannten Erden entdeckt wurden. Früh bekannt und unterſchieden waren die Kieſelerde und die Kalkerde, aber lange zählte man der letzteren als Abarten alle Erden zu, welche ſich mit Säuren verbinden. — Mehr nach phyſikaliſchen Kennzeichen als nach chemiſchen, und von den letzteren hauptſächlich die Einwirkung des Feuers bei Zuſatz verſchiedener Subſtanzen berückſichtigend, theilte Pott in ſeiner Lithogeognosia (1746) die Erden in verglasbare Erden, Kalkerden, Thonerden und Gypserden, ohne jedoch ſich darüber auszuſprechen, ob er eine dieſer Arten für einfacher halte, als die anderen. — Bald aber wurden verſchiedene Erdarten nach allen ihren Reactionen als eigenthümliche erkannt. Zuerſt entdeckte als eine von dem Kalk weſentlich verſchiedene Erde Marggraf 1754 die Alaunerde; derſelbe that 1760, wie auch Black ſchon 1755, die Eigenthümlichkeit der Bittererde dar. Scheele entdeckte 1774 die Baryterde. Dies war die Kenntniß der Erdarten um 1782, wo Bergman in ſeiner Sciagraphia die Schwererde, Bittererde, Kalkerde, Thonerde und Kieſelerde als einfache Erdarten unterſchied. Bergman räumte zwar willig ein, daß alle Erden einen gemeinſchaftlichen Grundſtoff beſitzen können, rieth aber dringend, alle Erden, die man noch nicht weiter zerlegen könne, als einfache anzuſehen. Als neue einfache Erden lehrten weiter Klaproth 1789 die Zirkonerde, Gadolin 1794 die Yttererde, Hope 1792 und Klaproth 1793 die Strontianerde, Vauquelin 1798 die Glycinerde kennen. Die Oxyde des Ceriums entdeckten 1803 Berzelius und Hiſinger, und gleichzeitig Klaproth; als eigenthümlich ſtellte Berzelius 1828 die Thorerde feſt, und Moſander entdeckte ſeit 1839 das Lanthanoxyd und die daſſelbe begleitenden Erden.

Entdeckung der ſchiedenen Er

Hier iſt wohl der Ort, Einiges über vermeintliche eigenthümliche Erden einzuſchalten, die ſich ſpäter als aus ſchon bekannten Körpern beſtehend ausweiſen. Bergman glaubte in ſeiner Abhandlung über das Löthrohr (1777) in dem Diamant eine beſondere Erde annehmen zu müſſen, da dieſer Edelſtein nach ſeinem Verhalten vor dem Löthrohr keine Kieſelerde enthalten könne;

Vermeintliche deckungen neu Erden.

allein später, nach der Erkenntniß der wahren Natur des Diamants (vergl. bei Kohle), sprach er nicht mehr von dieser vermeintlich eigenthümlichen Erde, welche als Terra nobilis oder Edelerde unterschieden worden war. — Wedgewood glaubte 1790 in einem aus Neuholland erhaltenen Sande eine neue Erde zu finden, welche aus ihrer Lösung in Salzsäure durch Zusatz von reinem Wasser gefällt werde; er nannte sie Australerde, auch als Sydneia wurde sie bezeichnet; ihre Eigenthümlichkeit bezweifelte Klaproth 1796, welcher in einer ihm zu Gebote stehenden kleinen Menge des australischen Sandes nur Kieselerde, Thonerde und Eisenoxyd fand, und Hatchett zeigte 1798, daß diese wirklich seine alleinigen Bestandtheile seien. — Klaproth gab 1786 an, in dem Diamantspath sei eine eigenthümliche Erde enthalten, welche er aber 1795, als aus Kieselerde und Thonerde bestehend, wieder zurücknahm. — Trommsdorff glaubte 1800 in dem sächsischen Beryll eine eigenthümliche Erde zu finden, welche er Agusterde nannte, weil sie mit Säuren geschmacklose Salze bilde; Vauquelin, Klaproth, Bucholz und Trommsdorff selbst fanden aber 1803, daß diese vermeintliche neue Erde basisch phosphorsaurer Kalk sei. — Ueber Winterl's angebliche elementare Erden, die Andronia und Thelike, vergl. bei der Lehre von den Elementen (II. Theil, Seite 283) und weiter unten bei den Ansichten über die Constitution der Alkalien. — Berzelius glaubte 1815 in mehreren schwedischen Mineralien eine eigenthümliche Erde zu finden, welche er als Thorerde benannte, aber schon 1820 als problematisch bezeichnete, und 1824 als basisch phosphorsaure Yttererde erkannte.

niß des Ver-
s zwischen
n u. Erden.
eilung der
zteren.

Frühe hatte man schon bemerkt, daß verschiedene Erdarten sehr verschiedene chemische Eigenschaften haben; daß eine auf die Säuren ganz wirkungslos ist, während andere sich mit ihnen zu Mittelsalzen verbinden und in dieser Hinsicht sich den Alkalien anschließen. Solche Erden nannte man schon frühe terras absorbentes oder alcalinas, und zu den letzteren rechnete z. B. Fr. Hoffmann namentlich die Bittererde, als er deren auszeichnende Eigenschaften erkannt hatte. Diese alkalische Eigenschaft der Erden veranlaßte die Chemiker zu sehr verschiedenen Ansichten über die Ursachen davon; N. Lemery bekämpfte die Meinung, die bis zu ihm die herrschende gewesen war, daß jede Erde, welche eine Säure neutralisire, ein verborgenes Alkali in sich enthalten müsse, und suchte an ihre Stelle eine Theorie zu setzen, nach welcher im Gegentheil jedes Alkali erdige Theile in seiner Zusammensetzung enthalte (vergleiche Seite 44);

Kunkel hingegen meinte, das Vermögen einer Erde, eine Säure zu neutraliſiren, reiche noch gar nicht zur vollkommenen Beweisführung hin, daß dieſe Erde alkaliſcher Natur ſei (vergl. Seite 26). Indeß wurde doch die Bezeichnung alkaliſcher Erden in der Folge ſtets beibehalten, wie denn auch Stahl (vergl. Seite 27) die Erden zu den Alkalien im weiteren Sinne rechnete. Duhamel unterſchied 1736 die Erden von den Alkalien dadurch, daß die erſteren durch die letzteren aus ihren Auflöſungen gefällt werden, und die alkaliſchen Erden insbeſondere dadurch, daß ſie Säuren ſättigen können. So waren die hauptſächlichſten Schritte gethan, welche unſerer jetzigen Eintheilung der Erden vorausgingen. Die Vertreter der antiphlogiſtiſchen Theorie ſtellten zwar zuerſt auch noch die Erden, ohne ſie weiter abzutheilen, den Laugenſalzen gegenüber, aber ſchon Fourcroy unterſchied 1793, in ſeinen Elements d'histoire naturelle et de chimie, von der Kieſelerde und der Alaunerde, als den eigentlichen Erden, die Baryt-, Kalk- und Bittererde als substances salinoterreuses, und Berthollet rechnete 1803 die drei letzteren Körper, nebſt dem Strontian, geradezu unter die Alkalien, indem er dieſen überhaupt alle Subſtanzen zuzählte, welche die Säuren vollſtändig neutraliſiren können. Mit dieſen verſchiedenen Anſichten war die Claſſification erreicht, welche man noch jetzt in Bezug auf die baſiſchen Subſtanzen befolgt; man unterſchied Alkalien, alkaliſche und eigentliche Erden. Wie man ſpäter neben dieſe Subſtanzen auch die Metalloxyde als baſiſche Körper ſtellte, werden wir in dem Abſchnitt über die Salze ſehen; wie die Glieder jeder der genannten Klaſſen von baſiſchen Subſtanzen ſich vermehrten, wie hingegen aus der Reihe der Erden derjenige Stoff, welcher zur Aufſtellung des Begriffs Erde eigentlich Anlaß gegeben hatte, die Kieſelerde, hinweggenommen wurde, kann erſt bei der ſpeciellen Geſchichte der betreffenden Subſtanzen beſprochen werden.

Erkenntniß des baſiſchen der Alkalien u. Erden Eintheilung letzteren.

In Beziehung auf die Conſtitution der Alkalien, zu deren Geſchichte wir jetzt übergehen wollen, habe ich Mehreres ſchon oben bei der Mittheilung der Anſichten über die Kauſticität angeführt. Ich habe eben noch eingeſchaltet, in welcher Weiſe man die Erden als Körper, welche den Alkalien analog ſind, betrachtete; weil die Erkenntniß der Conſtitution der Alkalien und die der Erden ſpäter in Eins zuſammenfällt. Wie ſich unſere heutigen Kenntniſſe über dieſen Gegenſtand heranbildeten, wollen wir jetzt betrachten.

Anſichten über Conſtitution der kalien und Er

Gegen das Ende des 17. Jahrhunderts werden zuerſt Meinungen

Ansichten über die Constitution der Alkalien und Erden. Lemery.

Stahl.

über die Constitution der Alkalien und der ihnen verwandten Körper ausgesprochen. N. Lemery (Seite 44) hielt sie für Verbindungen aus Säure und elementarer Erde, welche unter dem Einfluß der Feuermaterie entstanden seien, Stahl und seine Schule (Seite 44—46) für Verbindungen aus elementarer Erde, Säure und Brennbarem. Die größere Beimischung von Säure und Brennbarem läßt die elementare Erde in den Alkalien wirksamer erscheinen, als in den darstellbaren Erden; die Alkalien sind nach Stahl überhaupt als (durch Säure und Brennbares) verfeinerte Erden anzusehen; alcalia sunt terrae subtiliatae, wie er sich in dem Specimen Becherianum ausdrückt.

Ansichten der letzten Phlogistiker.

Diese Hypotheſen erhielten sich, wie wir schon oben bei der Lehre von der Entstehung der Alkalien sahen, bis zu 1770 ungefähr; bei einigen Chemikern, wie bei Macquer, auch länger. Um diese Zeit begann die Meinung vorzuwalten, die Alkalien könnten nicht künstlich erzeugt werden, und mit der Annahme dieſer Meinung fielen die früheren Ansichten über die Constitution jener Körper; die Alkalien und Erden werden von den meisten Chemikern, welche die letzten Anhänger der phlogistischen Theorie sind, für einfache Körper, für chemische Elemente gehalten.

Diese Ansicht stand in vollkommenem Einklang mit den anderen chemischen Lehren, wie sie sich zu jener Zeit in dem phlogistischen System ausgebildet hatten. Es wurden hier die Metallkalke für einfache Körper gehalten; ihnen ganz analog, namentlich was die Verbindung mit Säuren angeht, verhalten sich die Alkalien und Erden. Die Aehnlichkeit zwischen den Erden und den Metallkalken ist besonders groß, weniger die zwischen den Alkalien und den Metallkalken. In Beziehung auf die ersteren beiden Körper wird deßhalb zuerst die Vermuthung ausgesprochen, daß sie in chemischer Beziehung ganz analog sein möchten; Neumann bereits hatte eine Reihe fruchtloser Versuche angestellt, um aus gebranntem Kalk ein Metall zu erhalten; Bergman in seiner Sciagraphia (1782) äußerte sich bereits, daß der Baryt ein Metallkalk sein möge, und der französische Chemiker Baron hatte dasselbe (1760) für die Thonerde geltend zu machen gesucht. Hier ist also schon die Ansicht dargelegt, daß die Erden und die Metallkalke gleichartig seien, allein beide betrachtete man als einfache Körper.

In Beziehung auf die Alkalien meinten zwar noch einige Anhänger Stahl's, in ihnen seien erdige Bestandtheile enthalten, und zwar wollte Wenzel in seiner »Einleitung in die höhere Chemie« (1773) wissen, in

dem Kali ſei dieſer erdige Beſtandtheil Kalkerde, in dem Natron Bittererde, was ein anderer deutſcher Chemiker, J. J. Osburg zu Erfurt, in einer vor der dortigen Akademie 1785 geleſenen Abhandlung dahin erweiterte, dieſe Erden ſeien mit Phlogiſton zu den genannten Alkalien verbunden; allein dieſe Behauptungen wurden von den eigentlichen Repräſentanten des phlogiſtiſchen Syſtems zur Zeit ſeiner Bekämpfung nicht angenommen. Anſichten über Conſtitution der Kalien und Erd

Die Theilnehmer an der Errichtung der antiphlogiſtiſchen Theorie übernahmen von den Anhängern des vorhergehenden Syſtems die Alkalien und die Erden als unzerlegbare Körper. Allein in der neuen Theorie zeigte ſich für dieſe Subſtanzen bald, daß ſie mit Wahrſcheinlichkeit als zuſammengeſetzte betrachtet werden müſſen. Die ihnen analogen Körper, die Metallkalke, wurden als Verbindungen, und zwar als ſauerſtoffhaltige, erkannt; mit Zuverſicht zog hieraus ſchon Lavoiſier den Schluß, daß auch die Alkalien und Erden ſolche Verbindungen ſeien. Schon in einer Abhandlung über die Nothwendigkeit einer Reform in der Nomenclatur, welche er 1787 der Akademie vorlegte, äußerte er, da wo er über den Begriff eines chemiſch einfachen Körpers ſprach, daß wohl bald die Alkalien und Erden aus der Reihe der einfachen Körper austreten würden, ohne indeß anzugeben, in welcher Art er die Zuſammenſetzung der erſteren vermuthe; in ſeinem Traité élémentaire (1789) ſprach er geradezu aus, daß, da in allen Metallſalzen die Säure und die Baſis ſauerſtoffhaltig ſei, auch wohl in den Erdſalzen die Baſis ſauerſtoffhaltig ſein müſſe, und daß die Erden wahrſcheinlich Oxyde ſeien, deren Metalle zum Sauerſtoff größere Affinität haben, als Kohle, und deßhalb nicht reducirbar ſeien. Dieſe Vermuthung Lavoiſier's ging alſo zunächſt auf die Erden; für dieſe beſtimmte er im Voraus, daß ſie Oxyde ſeien; ich kenne keinen directen Beweis dafür, daß er auch für die Alkalien die gleiche Zuſammenſetzung vermuthet habe, wenn gleich aus mehreren Stellen ſeiner Schriften, z. B. wo er in allen Salzen den Sauerſtoff für das Band hält, welches die Säure ſich mit der Baſis vereinigen laſſe, ſich indirect als wahrſcheinlich annehmen läßt, daß er auch in Beziehung auf die Alkalien dieſe Anſicht gehabt habe. Lavoiſier.

Dieſe Vorausſagung Lavoiſier's ſchien ſich in der That bald beſtätigen zu ſollen. Ruprecht, Lehrer der Chemie an der Bergakademie zu Schemnitz, und Tondy, ein junger Neapolitaner, welcher unter jenem ſtudirte, machten nämlich 1790 ihre Verſuche über die Metalliſirung Ruprecht's u Tondy's vermu liche Metalliſir der Erden.

uſichten über die
onſtitution der Al-
ilien und Erden.
Ruprecht's und
ondy's vermeint-
he Metalliſirung
der Erden.

der Erden bekannt. Ihre erſten Verſuche gingen dahin, die Erde des Tungſteins und des Waſſerbleies (die Wolfram- und Molybdänſäure) zu metalliſiren. Es mußten ſehr unreine Zuſätze oder ſehr eiſenreiche Tiegel angewandt worden ſein, denn die Metallkörner, welche man erhielt und die größtentheils aus den Ingredienzien des Tiegels beſtanden zu haben ſcheinen, hatten das ſpecifiſche Gewicht 6,8, wenn mit Wolframſäure gearbeitet worden war, und 6,9, wenn man Molybdänſäure zu metalliſiren verſuchte. Durch den ſcheinbar guten Erfolg ermuthigt, ſuchten ſie jetzt auch die Baryterde zu metalliſiren, und im ſtärkſten Feuer erhielten ſie (aus den zugeſetzten Kohlen und dem Tiegel) auch wieder metalliſche Körner vom ſpec. Gew. 6,7, welche als das Metall der Schwererde angeſehen wurden. Es kam bei allen dieſen Operationen wenig darauf an, was man in den Tiegel that, wenn es nur mit Leinöl getränkt war, viele Kohlen mit dabei waren und recht ſtarkes Feuer gegeben wurde; aus der reinen Baryterde erhielt man ſo gut Metallkörner als aus der ſchwefelſauren und der ſalpeterſauren. Darauf verſuchten ſie auch die Bittererde, und erhielten auch aus ihr metalliſche Körner vom ſpec. Gew. 7,3; ebenſo ergab die Kalkerde Metallkörner vom ſpec. Gew. 6,6, aus deren Auflöſung in Säuren Alkalien reine Kalkerde angeblich niedergeſchlagen haben ſollen. Alle dieſe Metallkörner wurden mehr oder weniger von dem Magnet angezogen. Auch aus der Kieſelerde wurde ein ähnliches Metall erhalten. Ein öſterreichiſcher Lieutenant Tihavsky ſetzte dieſe Reductionen fort; er erhielt auf demſelben Wege auch aus der Alaunerde Metallkörner, allein er erklärte ſich bald, wie noch mehrere andere öſterreichiſche Chemiker, z. B. der verdienſtvolle Jacquin der jüngere, dahin, daß die ſo erhaltenen Metallkörner nicht die Metalle der Erden, ſondern phosphorſaures Eiſen ſeien (dies ſchien es ihnen in der Analyſe zu ſein; es war Phosphoreiſen). Auch Klaproth (1791), der alsbald die Verſuche mit der Baryterde wiederholte, erhielt ein metallähnliches Korn von großer Sprödigkeit, das ihm aber mehr Waſſereiſen (vgl. Hydrosiderum) als metalliſirte Baryterde zu ſein ſchien; ebenſo erklärte Savareſy aus Neapel ſeinen Verſuchen zufolge die Sache. Vollſtändig wurde endlich die angebliche Entdeckung als Täuſchung durch Weſtrumb nachgewieſen in ſeiner »Geſchichte der neu entdeckten Metalliſirung der einfachen Erden, nebſt Verſuchen und Beobachtungen« (1791).

Die Discuſſion über die Zuſammenſetzung der Alkalien ruhte jetzt wie-

der bis gegen 1800, wo neue Hypotheſen darüber aufgeſtellt wurden. Curaudeau folgerte 1799 aus einigen ungenauen Verſuchen, daß Waſſerſtoff und Stickſtoff in der Zuſammenſetzung des Kali's enthalten ſeien (vergl. Kali), und van Mons glaubte 1800 daſſelbe Reſultat aus Beobachtungen ableiten zu können, wo ihm Queckſilberoxyd und Kali erhitzt Salpeterſäure und Waſſer gegeben haben ſollten. Curaudeau's Verſuche wurden von einer Commiſſion des Pariſer Inſtituts für ungenügend erklärt. Aufſehen erregte es 1800, daß auch Guyton de Morveau Anſichten über die Zuſammenſetzung der Alkalien und Erden aufſtellte, welche an die früheren Hypotheſen Wenzel's und Osburg's (Seite 56 f.) und die vorſtehenden von Curaudeau ſich anſchloſſen. Aus Verſuchen, die er gemeinſchaftlich mit Deſormes angeſtellt hatte, folgerte Guyton nämlich, das Kali habe zu näheren Beſtandtheilen die Kalkerde und den Waſſerſtoff, und das Natron die Bittererde und den Waſſerſtoff. Aber auch Kalkerde und Bittererde ſeien nicht einfach, ſondern die erſtere beſtehe aus Kohlenſtoff, Stickſtoff und Waſſerſtoff, die zweite hingegen aus Kalkerde und Stickſtoff, ſo daß ſich Kalkerde und Bittererde nur durch verſchiedenen Stickſtoffgehalt unterſcheiden. Hiernach wären die letzten Beſtandtheile der Alkalien und Erden Kohlenſtoff, Stickſtoff und Waſſerſtoff.

Anſichten über Conſtitution der Alkalien und Erden. Curaudeau.

Guyton de Morveau.

Dieſe Schlußfolgerungen, welche aus ungenauen, mit unreinen Subſtanzen angeſtellten, Verſuchen gezogen worden waren, wurden nicht weiter unterſtützt und blieben vollkommen wirkungslos auf die Anſichten der Chemiker. Ebenſo wenig gewannen Winterl's Behauptungen dauernde Gültigkeit, wenn ſie gleich im Anfange dieſes Jahrhunderts einige Gläubige fanden. Ich habe ſchon im zweiten Theile (Seite 283) ſeiner vermeintlichen Entdeckung der Andronia erwähnt, und angegeben, in welchem Zuſammenhange dieſer Grundſtoff ſeiner Meinung nach mit den Alkalien und Erden ſteht. Einen ähnlichen Grundſtoff glaubte er noch in verſchiedenen Marmorarten und Stalaktiten entdeckt zu haben, die Thelike, welche man aus dieſen Subſtanzen erhalten ſollte, wenn man ſie in Salzſäure auflöſe, mit Ammoniak niederſchlage, abfiltrire, und das Filtrat mit kohlenſaurem Kali fälle. Der Niederſchlag, der dann entſtehe, ſei ein ſtarkes Alkali, und verwandle ſich, was das Merkwürdigſte iſt, dem galvaniſchen Strome ausgeſetzt an dem poſitiven Pole in Flußſpathſäure. Dieſe Schwindeleien verloren bald den Einfluß, welchen ſie kurze Zeit ausgeübt hatten, da die angeblichen Verſuche um ſo weniger gelangen, je beſſere che-

Winterl.

Anſichten über die Conſtitution der Alkalien und Erden.

miſche Kenntniſſe der hatte, welcher ſie anſtellte (vergl. II. Theil, Seite 284); die Andronia und die Thelike erhielten ſich nicht länger in der Reihe der alkaliſchen Subſtanzen, und ebenſo wenig wurde ihnen ein Einfluß auf die Bildung der letzteren zugeſtanden. Wohl aber wurde man durch alle dieſe verunglückten Verſuche vorſichtiger in den Hypotheſen über die Zuſammenſetzung der Alkalien und Erden, und die Anſicht, daß ſie durch chemiſche Mittel unzerlegbar ſeien, ſchien befeſtigter als vorher. Ueberraſcht

H. Davy.

wurden ſomit die Chemiker 1807 durch H. Davy's Entdeckung, daß ſich das Kali wie das Natron durch die galvaniſche Elektricität zerlegen und das darin enthaltene Metall reducirt darſtellen laſſe. Bald wurden Davy's Verſuche wiederholt und beſtätigt, bald ſeine Anſicht allgemein angenommen, daß die Alkalien Oxyde darſtellbarer Metalle ſeien, obgleich Gay-Luſſac und Thénard eine Zeilang dagegen behaupteten, dieſe Metalle ſeien als Verbindungen der Alkalien mit Waſſerſtoff anzuſehen. Die heutige Lehre von der Zuſammenſetzung der fixen Alkalien iſt von Davy's Verſuchen (1807) an zu datiren; in dem folgenden Jahre fügte er die Beweiſe hinzu, daß auch die Erden die gleiche Conſtitution haben, daß auch ſie Oxyde darſtellbarer Metalle ſind. Berzelius und Pontin reducirten zuerſt die letzteren 1808 aus Baryt und Kalkerde, ſtellten ſie aber nur mit Queckſilber amalgamirt dar; Davy gelang es gleichfalls 1808, aus den Amalgamen die metalliſche Baſis des Baryts, des Strontians, des Kalkes und der Bittererde zu erhalten. Das Metall aus der Kieſelerde ſtellte Berzelius 1823 dar; die Reduction des Metalls aus der Zirkonerde bewirkte er 1824, nachdem er die Doppelverbindung aus dieſem Metall mit Fluor vereinigt und Fluorkalium entdeckt hatte. Die Reduction der Metalle aus Alaunerde, Beryllerde und Yttererde gelang endlich Wöhler 1827 und 1828 aus den waſſerfreien Chlorverbindungen, deren Darſtellung 1826 Oerſtedt gelehrt hatte. So wurde für die verſchiedenartigſten Erden gefunden, was Davy zuerſt für die feuerfeſten Alkalien feſtgeſtellt hatte, daß ſie Oxyde ſind. Ueber die einzelnen hiſtoriſchen Umſtände hinſichtlich der Darſtellung dieſer verſchiedenen Metalle habe ich in der ſpeciellen Geſchichte der betreffenden Körper zu berichten, ebenſo wie ich die Erkenntniß der Conſtitution des Ammoniaks erſt bei der ausführlichern Beſprechung dieſer Subſtanz abhandeln werde, da derſelben in der allgemeinen Geſchichte der Alkalien nur in Beziehung auf die Claſſification und die Kauſticität Erwähnung ge-

ſchehen konnte, das genauere Studium ihrer Zuſammenſetzung hingegen einen ganz andern Gang nahm, als die Erforſchung der Conſtitution aller anderen alkaliſchen Subſtanzen aus der unorganiſchen Chemie.

Wir haben im Vorhergehenden die Berichterſtattung über die Erkenntniß der alkaliſchen Subſtanzen im Allgemeinen weit genug fortgeführt, daß wir dieſen Gegenſtand als beendigt anſehen können, und wir wollen jetzt zu der Betrachtung übergehen, in welcher Weiſe man die Producte der Vereinigung von Säuren und Alkalien, die Salze im engern Sinne, kennen lernte.

Entwicklung der Kenntniſſe über die eigentlichen Salze.

Erkenntniß des Gegenſatzes zwiſch Säuren und A lien, und der A gleichung deſſel in den Salz

Ueber die weitere Bedeutung des Begriffs Salz habe ich oben, Seite 2 bis 7, geſprochen; hier haben wir die Anſichten über die Salze im engern Sinne, als die Producte der Vereinigung von Säuren und Baſen, zu betrachten.

Der Gegenſatz zwiſchen den Säuren und Alkalien wurde erkannt und angegeben, ſobald die Chemie eine wiſſenſchaftliche Stellung einnahm; in dem Anfang des 17ten Jahrhunderts wurde dieſer Gegenſatz beſtimmt ausgeſprochen.

Sehr verſchiedene Anſichten hatte man darüber, in welcher Art dieſer Gegenſatz ſtattfinde, und in ſehr verſchiedener Weiſe bezeichnete man ihn und ſein Verſchwinden. Denn die deutlichere Erkenntniß dieſes Gegenſatzes zwiſchen Säuren und Alkalien erhielt man in der Wahrnehmung, daß er aufgehoben wird, wenn man dieſe Körper vereinigt, daß die Verbindungen, welche ſich dann ergeben, weder ſaure noch alkaliſche Eigenſchaften haben.

Viele Chemiker betrachteten zwar, wie wir ſchon oben geſehen haben, alle Säuren, Alkalien und eigentlichen Salze als Salze, und vermutheten in ihnen etwas Gemeinſames, — ſo, daß man ſelbſt an eine Verwandlung von Säure in Alkali glaubte, und ſomit dieſe Subſtanzen nicht als einander vollkommen fremde anſah, — allein dieſe Chemiker erkannten doch den Ge-

Erkenntniß des Gegensatzes zwischen Säuren und Alkalien, und der Ausgleichung deſſelben in den Salzen.

genſatz zwiſchen fertig gebildeten Säuren und fertig gebildeten Alkalien an. Kunkel bezeichnete ihn in der Art, daß er den Säuren eine heiße, brennende, den Alkalien eine kalte Natur zuſchrieb. Andere Chemiker drückten dieſen Gegenſatz zwiſchen Säuren und Alkalien und das Aufheben deſſelben in den Neutralſalzen in anderer Weiſe, oft nur bildlich, aus; das Gemeinſame in ihren Ausſprüchen iſt nur, daß ſie alle in den Säuren ein actives, in den Alkalien ein paſſives Princip erblicken, und die Mittelſalze als indifferente Körper betrachten. So wird von den Chemikern des 17ten Jahrhunderts das Alkali im Allgemeinen manchmal als Chaos, die Säure als Spiritus impraegnans bezeichnet. So werden in der Histoire de l'Academie des Sciences für 1700 die theoretiſchen Folgerungen Homberg's aus ſeinen Verſuchen über die Mengen von Alkalien und Erden, die eine beſtimmte Menge Säure neutraliſiren, folgendermaßen zuſammengefaßt: Si la force des acides consiste à pouvoir dissoudre, celle des alcalis consiste pour ainsi dire à être dissolubles, et plus ils le sont, plus ils sont parfaits dans leur genre; die Menge von Säure, welche gleiche Gewichtsmengen verſchiedener Alkalien aufnehmen, betrachtet Homberg als das Maß der paſſiven Kraft dieſer Alkalien, und umgekehrt die Menge Alkali, welche dieſelben Quantitäten verſchiedener Säuren aufnehmen, als das Maß der activen Kraft dieſer Säuren. Nach der Anſchauungsweiſe, die N. Lemery vorzugsweiſe vertrat, daß nämlich die Säuren ſpitzige, die Alkalien hingegen poröſe Körper ſind, nannte man auch die Säuren corpora implentia, die Alkalien corpora vacua. Nach Boerhave wurden von einigen früheren Chemikern die erſteren auch corpora masculina, die letzteren foeminina, und die eigentlichen Salze, welche weder ſauren noch alkaliſchen Charakter haben, hermaphrodita genannt.

Benennung der eigentlichen Salze.

Bald bekamen die eigentlichen Salze paſſendere Benennungen, ſobald man ihr Verhältniß zu den Alkalien und Säuren genauer erkannte. Van Helmont um 1620, der bereits wußte, daß ſich ein Mittelſalz aus den beiden letzteren Stoffen bildet, nannte es sal salsum, im Gegenſatz zu sal acidum und sal alcali; ebenſo bezeichnete auch Tachenius alle Mittelſalze als salsa, und N. Lemery als sels salés. Viel ſpäter erſt kommt die Bezeichnung Neutralſalz vor, und ſpäter noch der Ausdruck Neutraliſiren. Wo wir jetzt das letztere Wort brauchen, da ſagt noch Sylvius de le Boë immer vim acidi infringere oder alcali saturare. Der Ausdruck Neutraliſiren kam erſt in Gebrauch, nachdem man die Mittelſalze als salia

neutra zu bezeichnen angefangen hatte, und dies geſchah in der Meinung, die Körper, welche wir jetzt als die eigentlichen Salze betrachten, ſeien gar keine Salze. Bei der ausgedehnten Anwendung des Begriffs Salz unterſchieden viele Chemiker gegen 1700 als Unterabtheilungen nur die entgegengeſetzten Subſtanzen von alkaliſchem und von ſaurem Charakter, salia acida und alcalina; die Mittelſalze ſind keins von beiden, alſo salia neutra. Dieſe Benennung wurde bald allgemein; ſo bedient ſich ihrer Fr. Hoffmann öfters und nennt z. B. das Bitterſalz sal quoddam neutrum; Boerhave faßt das Kochſalz, den Salmiak, den Salpeter, den Borax als salia neutra zuſammen. Zu derſelben Zeit fing man auch an, die aus der Vereinigung von Säure und Alkali, den salibus simplicibus, entſtehenden Salze salia composita zu nennen. Stahl bezeichnet in ſeiner Betrachtung von den Salzen in demſelben Sinne das ſchwefelſaure Kali als ein doppeltes Salz, und Kunkel in ſeinem »Laboratorium« den Alaun als ein sal duplicatum; auch die Bezeichnung salia media ſtammt aus jener Periode.

Benennung der eigentlichen Salze

Was nun als Sal salsum, medium, oder neutrum zu verſtehen ſei, darüber waren die Begriffe längere Zeit ziemlich unklar. Lange rechnete man zu ihnen alle die Körper, die bei ſalzartigen Eigenſchaften (ſtarkem Geſchmack und Auflöslichkeit) weder ſauren noch alkaliſchen Charakter haben, und die dabei kein Metall enthalten. Die metallhaltigen Salze unterſchied man als Vitriole, obgleich ſchon Geber die aus den Metallen hervorgehenden Salze kannte und als ſolche bezeichnete, wenn anders die unter dem Titel Testamentum Geberi, regis Indiae, de salibus animalium, piscium, volatilium, vegetabilium et aliorum curſirende Schrift wirklich jenem berühmten Chemiker angehört, und die Ueberſetzung treu iſt. Ex metallis etiam sunt sales, heißt es hier, post ipsorum calcinationem, et sales habent vim penetrativam et fixativam, ratione subtiliationis et acuitatis suae, ex eo quod sunt de rebus fixis et diu calcinatis in igne.

Ansichten über die Metallſalze.

Die ſpäteren Chemiker trennen alle die Vitriole von den Salzen; der Name für die erſteren ſcheint gegen das Ende des 12. Jahrhunderts in Aufnahme gekommen zu ſein; Albertus Magnus iſt der erſte Schriftſteller, bei welchem ſich die Bezeichnung findet, und zwar zunächſt für den Eiſenvitriol, welcher in ſeiner Schrift de rebus metallicis Erwähnung findet als atramentum viridum, quod a quibusdam vitreolum vocatur. Der Glas-

Anſichten über die Metallſalze.

glanz des Vitriols, welcher zu dieſer Benutzung Anlaß gab *), war übrigens ſchon von den Alten bemerkt worden; Plinius ſagt von dem in Druſen kryſtalliſirten (Eiſen und Kupfer enthaltenden), indem die aus dem Waſſer ſich ausſcheidende Subſtanz bei ihm limus, Schlamm, genannt wird: Adhaerescens limus vitreis acinis imaginem quandam uvae reddit. Color est coeruleus, perquam spectabili nitore, vitrumque esse creditur.

Der Glasglanz und die Bildung aus einem Metall waren die Kennzeichen, an welchen man die Vitriole erkannte. Baſilius Valentinus nennt jedes kryſtalliſirte Metallſalz Vitriol, den kryſtalliſirten Grünſpan, den Bleizucker, das ſalpeterſaure Queckſilber ſowohl, wie den eigentlichen Kupfer- und Eiſenvitriol; in ſeinem letzten Teſtament, da, wo er von dem Univerſal der ganzen Welt handelt, ſagt er: »Der Vitriol iſt den Metallen vor den anderen allen befreundet und am nächſten verwandt, wie denn aus allen ein Vitriol oder Kryſtall kann gemacht werden, denn Kryſtall und Vitriol wird für Eins erkannt.« So auch unterſchied Paracelſus den Vitriol, unter welchem Namen er den Kupfer- und Eiſenvitriol gleichfalls mit vielen Verwechſelungen noch zuſammenfaßt, von dem Alaun, weil der letztere nicht aus einem Metall entſtehe, und äußert ſich in ſeinem zweiten Tractat de generibus salium: »Darum, dieweil der Vitriol der Veneri« (dem Kupfer) »dermaßen verwandt iſt, und iſt doch ein Salz, ſo wird er ein Mineral und nimmt ſein Corpus aus dem Liquor der Metallen, darum er flüſſig und glänzend erſcheint, in ſeltſamer Form und Geſtalt; der Alaun aber hängt in nichts den Metallen an, ſondern iſt frei ein Salz, das allein in der Säure ſteht, und nimmt ſein Corpus aus der Vermiſchung

*) Baſilius Valentinus giebt in ſeinem letzten Teſtament, da, wo er »von dem Univerſal dieſer ganzen Welt« handelt, eine andere Ableitung der Bezeichnung Vitriol, die indeß nur ein Wortſpiel, ohne Grund, iſt. Er ſagt von der unreinen (Kupfer und Eiſen enthaltenden) Vitriollöſung: »Obwohl es vom gemeinen Manne nur Kupferwaſſer genannt wird, haben es doch die alten weiſen Meiſter wegen ſeiner unausſprechlichen Tugend und Würdigkeit erhöhet, und Victriol oder Victriolum genannt, um der Urſach willen, weil ſein geiſtlich Oleum alle drei Principia aller victoriae in ſich hält und begreift.« — Richtiger giebt Agricola in ſeiner Schrift de natura fossilium die Ableitung an: Atramentum candidum postissimum stiriae figura reperitur Goslariae, translucidum crystalli instar; nec caeruleum nec viride caret perspicuitate; unde superior aetas atramento sutorio vitrioli nomen imposuit.

der Erden; aber der Vitriol nicht, ſondern allein aus der Vermiſchung der metalliſchen Corporen.“ Anſichten über d Metallſalze.

N. Lemery definirt 1675 den Vitriol als ein minéral composé d'un sel acide et d'une terre sulphureuse. Er berückſichtigt ſomit den Metallgehalt weniger, aber beachtet dafür, und zu ſeiner Zeit zuerſt geſchah dies, daß in dem Vitriol etwas Schwefeliges enthalten iſt; doch läßt er dies noch auf die Baſis gehen, und nicht auf die Säure. Boerhave 1732 nennt gleichfalls alle Metallſalze vitrioliſche Körper; an non videmus, acida cum metallis adunari in massas vitriolicas? fragt er. Die Vitriole handelt er nicht unter den Salzen ab, ſondern unter den Halbmetallen; er definirt ſie als semimetalla ex metallo vero et adjuncto sale (acido) constantia; doch zählt er nur ſolche auf (Eiſen- und Kupfervitriol), welche Schwefelſäure enthalten, ohne jedoch darauf aufmerkſam zu machen. Uneigentlich nur, und lediglich in Beziehung auf die Löslichkeit in Waſſer, nicht anderer Analogien wegen, laſſen ſich nach ihm die Vitriole mit den Salzen vergleichen: Ad salina genera referimus, respectu menstrui aquei, vitriola dicta chemicis vel crystallos, quae fiunt, quoties sales solventes, acidi imprimis, discerpserunt metalla in ramenta minima usque üsdem arcte adhaerescentia, concrescunt una in glebulas, in aqua dilui aptas integre, sine ulla faece omnino, quamdiu nimirum hanc vitrioli veram formam obtinent.

Faſt gleichzeitig mit dieſen Ausſprüchen Boerhave's, welche die Bezeichnung Vitriol noch unbeſtimmt auf jedes Metallſalz gehen ließen, und doch die Vitriole noch von den eigentlichen Mittelſalzen trennten, bereitete ſich ein richtigeres Verſtändniß vor, was unter den Vitriolen zu verſtehen ſei und in welchem Verhältniß ſie zu den Salzen ſtehen. C. J. Geoffroy zeigte 1728, daß die bisher vorzugsweiſe als Vitriole bezeichneten Körper ſämmtlich Schwefelſäure in ſich enthalten und ſalzartiger Natur ſind; in Folge dieſes wird der Name Vitriol von nun an den ſchwefelſauren Salzen ausſchließlich beigelegt; die ſchwefelſauren Metallſalze werden zuerſt, und dann auch alle anderen, den Neutralſalzen zugezählt. In dieſer Weiſe dehnt ſich der Begriff eines zuſammengeſetzten oder Mittelſalzes von den Alkali- und Erdſalzen auf die Metallſalze aus; um 1750 werden dieſelben allgemein zu den eigentlichen Salzen gerechnet.

Ich habe weitläufiger darüber gehandelt, wie man längere Zeit einen Unterſchied zwiſchen Vitriolen und Salzen machte, weil daraus die Unbe-

Genauere Bestimmung des Begriffs Salz nach der Zusammensetzung.

stimmtheit in Betreff des letztern Begriffs deutlicher hervorgeht. Längere Zeit gab die Zusammensetzung keinen Anhaltspunkt dafür ab, ob ein Körper ein Salz zu nennen sei. Wir wollen jetzt sehen, wie man die eigentlichen Salze als aus Säure und Basis bestehend kennen lernte.

Van Helmont ist der Erste, welcher bestimmt ausspricht, daß jede Säure durch Vereinigung mit einem entgegengesetzten Körper eine salzige Verbindung gebe; so z. B. sagt er von der Wirkung des Alkali's in der Galle auf die Säure, die im Magen sich vorfindet: Mirum dictu, quod acidus cremor salis saporem confestim acquirat, suumque salem acidum in salem salsum adeo libenter commutet; an einer andern Stelle: Fel acidum salem stomachi convertit in salem salsum, und öfters noch in ähnlicher Weise. Glauber trennte als Bestandtheile vieler Salze Säure und Laugensalz, ohne indeß den Begriff eines Salzes wirklich auf diese Zusammensetzung zurückzuführen; ebenso Sylvius de le Boë. Auch wurde damals noch nie ein Körper Salz genannt, weil er aus Säure und Alkali sich zusammensetzt, sondern nur, wenn er geschmackerregend und löslich ist; so geht aus Zwelffer's Animadversionibus in Pharmacopoeam Augustanam (1667) hervor, daß man damals das schwefelsaure Kali, welches bei Vermischung von Vitriolöl mit starker Kalilauge sogleich sich ausscheidet, seiner vermeintlichen Unlöslichkeit halber nicht zu den Salzen, sondern zu den Magisterien rechnete; dasjenige aber, was aus verdünnten Auflösungen langsam herauskrystallisirt, wurde als Salz betrachtet. Tachenius sprach in seinem Hippocrates chimicus 1666 zuerst die Zusammensetzung der eigentlichen Salze im Allgemeinen aus, daß alle sich in Säure und Alkali zerlegen lassen: Omnia salsa in duas dividuntur partes, in alcali nimirum et acidum; ihm folgt N. Lemery, der in seinem Cours de chymie ein sel salé definirt als un mélange d'acide et d'alcali, ou plutôt un alcali soulé ou rempli d'acide. Stahl ist in Beziehung auf die Constitution der Neutralsalze etwas undeutlich, hauptsächlich wegen der Verwirrung, die aus der Zusammenfassung der Alkalien und Säuren mit den eigentlichen Salzen unter der gemeinschaftlichen Bezeichnung Salz hervorgeht, und dadurch, daß er in den letztern bald bestimmte nähere Bestandtheile, z. B. in dem Kochsalz eine besondere Säure und ein besonderes Alkali, anerkennt, bald wieder die Salze als den Uebergang von den Säuren zu den Alkalien bildend, und mit diesen gleiche Grundstoffe, die Universalsäure, erdige Beimischung und Wasser enthaltend, betrachtet. Ich werde auf seine Ansichten

gleich nachher weitläufiger zurückkommen. Boerhave erkennt es in ſeinen Elementis chemiae nicht als wahrſcheinlich an, daß die ſogenannten Neutralſalze aus der Vereinigung von Säure und Alkali entſtanden ſeien; er giebt zu, daß ſich aus einigen von ihnen eine Säure, aus anderen ein Alkali ziehen laſſe, allein es laſſe ſich dies auch als eine Umwandlung durch das Feuer anſehen. Zu den Neutralſalzen rechnet er den Salmiak, das Kochſalz, den Salpeter, den Borax; in Bezug auf ihre Zuſammenſetzung trägt er Bedenken, dem Tachenius beizuſtimmen. Chemistae, praecipue post Ottonis Tachenii scripta de acido et alcali, voluere, omnes illos sales ex acido et alcali, prius natis, coaluisse, sicque in rerum natura fuisse demum productos. Multa super hac materia cogitanti succurrunt; credibile admodum, salem in mari exstitisse prius, quam spiritus acidus hujus salis ullam notam suae dederit praesentiae, prius quam ullum alcali fixum de plantis exustis fuerit repertum. Er meint hiernach, das Salz habe eher beſtanden, als die Säure und das Alkali, alſo könne es nicht aus der Vereinigung dieſer Körper entſtanden ſein; er fügt noch einen Beweis hinzu, daß in dem Kochſalz gar kein Alkali enthalten ſei, worüber man die ſpecielle Geſchichte des Natrons vergleichen mag. Die Säuren und Alkalien ſieht er nicht als die eigentlichen Beſtandtheile der natürlich vorkommenden Salze an, denn wenn man dieſe vermeintlichen Beſtandtheile ausſcheide und wieder vereinige, ſo erhalte man Subſtanzen von zwar ähnlicher, aber doch immer etwas anderer Beſchaffenheit, als die urſprünglichen Salze waren. Fateor Acida, affusa lege artis Alcalicis, regeneratos dare sales, qui quum proxime videntur accedere ad eos sales integros, de quibus igne expulsi fuerant illi spiritus acidi. Sed tamen aliquid semper observatur discriminis inter nativos illos sales, interque regeneratos. Wohl aber erkennt er die Zuſammenſetzung aus Säure und Alkali für die von ihm ſogenannten salina composita an, die er von den salibus neutris trennt, und definirt ſie nach der Zuſammenſetzung; als ſolche betrachtet er z. B. die eſſigſauren Salze.

Genauere Beſtimmung des Begri Salz nach der Z ſammenſetzun

Die Begründung der neueren Anſichten darüber, was Salz zu nennen ſei, verdanken wir G. F. Rouelle*), deſſen Abhandlung über dieſen Ge- Rouelle.

*) Guillaume François Rouelle war 1703 zu Mathieu, einem Dorfe nahe bei Caën in der Normandie, geboren. Seine erſten Studien machte er in dem Collège zu Caën; ſpäter ſtudirte er zu Paris, wo er ſich als Apo-

genauere Bestimmung des Begriffs als nach der Zusammensetzung. Rouelle.

genſtand in den Memoiren der Pariſer Akademie für 1744 erſchien. Wie ſchwankend die Meinungen über dieſen Gegenſtand vor ihm waren, ergiebt ſich ſehr gut aus der Einleitung zu ſeiner Abhandlung, die wir zur Vervollſtändigung des eben Berichteten hier mittheilen. La plupart des chymistes, ſagt Rouelle, ne donnent le nom de sel neutre, moyen ou salé, qu'à un très petit nombre de sels; il y en a même eu qui n'ont donné ce nom qu'au seul tartre vitriolé, demandant pour caractère de ces sels que l'acide et l'alcali qui les forment, soient tellement unis qu'ils resistent à toute décomposition; d'autres ont admis avec le tartre vitriolé les deux sels neutres formés par l'union des acides du sel marin et du nitre à des bases alcali fixes, tels sont le sel marin et le nitre; d'autres y joignent trois autres sels formés par l'union des trois acides à un alcali volatil, qui sont le sel ammoniacal secret de Glauber ou le sel ammoniacal vitriolique, le sel ammoniacal ordinaire, et le sel amoniacal nitreux; il y a eu d'autres Chymistes qui ont joint au nombre de ces sels neutres plusieurs autres substances salines. Je donne à la famille des sels neutres toute l'extension qu'elle peut avoir; j'appelle sel neutre, moyen ou salé, tout sel formé par l'union de quelque acide que ce soit, ou minéral ou végétal, avec un alcali fixe, un alcali volatil, une terre absorbante, une substance métallique, ou une huile.

Der Begriff der eigentlichen Salze war ſomit feſtgeſetzt, und zwar nur auf die Kenntniß der Zuſammenſetzung gegründet; als Mittelſalz wurde

---

theker niederließ, und ſich bald in der Chemie ſo auszeichnete, daß er 1728 zum Demonſtrator der Chemie an dem Jardin des plantes ernannt wurde. Später bekleidete er noch die Stelle eines Inſpectors der Apotheke in dem Hôtel-Dieu. Die Akademie der Wiſſenſchaften nahm ihn 1742 als chimiste-adjoint auf, und ernannte ihn 1752 zum aſſociirten Mitglied. 1768 legte er ſeine Lehrſtelle nieder; 1770 ſtarb er zu Paſſy. Mehrere Abhandlungen von ihm ſind in den Memoiren der Pariſer Akademie, Rozier's Observations et mémoires sur la physique, dem Journal de Médecine und anderen Zeitſchriften enthalten. Er hauptſächlich verbreitete das Studium der Chemie in Frankreich, und in ſeinen Vorleſungen bildeten ſich viele der ausgezeichnetſten Chemiker, welche Frankreich gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts beſaß. — Weniger bedeutend war ſein jüngerer Bruder, Hilaire Marin Rouelle (geboren 1718, geſtorben 1778), welcher dem vorher beſprochenen in ſeinem Lehramte folgte. Unter ſeinen chemiſchen Schriften nennen wir hier nur ſein Tableau de l'analyse chymique (1774).

jede Verbindung einer Säure mit einer Baſis betrachtet. Der letztere Name, als die Bezeichnung jeder Subſtanz, die ſich mit einer Säure zu einem Salz verbinden kann, iſt von den franzöſiſchen Chemikern in die Wiſſenſchaft eingeführt worden, und zwar kommt derſelbe ſeit 1730 etwa öfter vor. Ich kann nicht mit Beſtimmtheit ſagen, wer ihn zuerſt aufgeſtellt hat; Duhamel iſt einer der Erſten, die ſich ſeiner häufiger bedienten. Ueber den Sinn, welchen man mit dem Gebrauche dieſes Wortes verband, kann eine Stelle aus Rouelle's Abhandlung über die Neutralſalze (1754) Aufſchluß geben, wo dieſer ſagt: J'ai étendu le nombre des sels autant qu'il était possible, en définissant généreque-ment le sel neutre, un sel formé par l'union d'un acide avec une substance quelconque, qui lui sert de base et lui donne une forme concrète ou solide. (Eine der letzteren ähnliche Umſchreibung brauchte Stahl, um das auszudrücken, was wir jetzt Baſis nennen; die Subſtanz, welche in dem Kochſalze mit Säure verbunden iſt, wird bei ihm in dem Specimen Becherianum [1702] als materia illa, quae sali corpus praebet, bezeichnet.)

Genauere Beſtimmung des Begr Salz nach der Zuſammenſetzung

Rouelle betrachtete nur die Zuſammenſetzung als den Charakter eines Mittelſalzes beſtimmend; er ſagte ſich zuerſt von der Anſicht los, daß jedes Salz geſchmackerregend und leichtlöslich ſein müſſe. In ſeiner Abhandlung über die Neutralſalze, welche die Memoiren der Pariſer Akademie für 1754 enthalten, vindicirte er z. B. dem Calomel und dem Hornblei einen Platz unter den Neutralſalzen. Daß dieſe, der jetzigen ganz entſprechende, Meinung bei den zunächſt folgenden Chemikern keinen Anklang fand, ergiebt ſich aus dem Seite 6 Mitgetheilten, wo wir ſahen, daß ſelbſt noch Bergman und Kirwan eine beſtimmte Löslichkeit für ein weſentliches Kennzeichen jedes Salzes anſahen. Lavoiſier und ſeine Schule waren es erſt, welche es allgemein einführten, die Bezeichnung als Mittelſalz allen Zuſammenſetzungen von Säure und Baſis, ohne Rückſicht auf Löslichkeit, beizulegen.

Betrachten wir jetzt die Anſichten über die Eintheilung der Mittelſalze. Von den ſauren und alkaliſchen Salzen trennte man dieſe ſchon länger, wie wir Seite 62 f. ſahen; auch geht aus dem oben Angeführten ſchon hervor, daß man früher unter den erſteren keineswegs das verſtand, was wir jetzt als ſaure und baſiſche Salze bezeichnen. Dieſe letztere Diſtinction der

Eintheilung d Salze nach d Mengenverhält der Beſtandthe

Eintheilung der Salze nach dem Mengenverhältniß ihrer Beſtandtheile.

Mittelſalze geht gleichfalls von Rouelle aus. In der eben erwähnten Abhandlung über die Neutralſalze von 1754 ſprach er es zuerſt aus, daß die Baſen ſich in verſchiedenen Verhältniſſen mit Säuren verbinden können. Er unterſchied Neutralſalze mit Ueberſchuß an Säure (sel neutres avec excès ou surabondance d'acide) als ſolche, welche mehr von der Säure enthalten als nöthig iſt, um die Baſis zum Mittelſalze zu machen; dieſe Salze werden nach ihm daran erkannt, daß ſie leicht löslich und ſogar an der Luft zerfließlich ſind, auf Pflanzenfarben wie Säuren reagiren und meiſt mit Alkalien aufbrauſen; — vollkommne oder ſalzige Neutralſalze (sels neutres parfaits ou salés), wo die Baſis mit Säure genau geſättigt iſt; dieſe haben eine mittelmäßige Auflöslichkeit, und ihre Löſung reagirt nicht auf die Pflanzenfarben; — endlich Neutralſalze mit wenig Säure (sels neutres, qui ont une très petite quantité d'acide), die deßhalb ſchwierig oder gar nicht auflöslich ſeien, wie das Hornſilber z. B.; dieſe haben inſofern den Charakter eines vollkommenen Neutralſalzes, als ſie die Pflanzenfarben nicht ändern. Rouelle beſtrebt ſich hier beſonders zu zeigen, daß in der erſtern Klaſſe von Salzen, den Neutralſalzen mit Ueberſchuß an Säure, die überſchüſſige Säure nicht bloß beigemiſcht, ſondern wirklich mit der Baſis chemiſch verbunden iſt. Il ne faut pas que l'acide soit simplement mêlé avec le sel neutre, il faut qu'il y ait cohérence de l'acide avec les autres parties, qu'il fasse combinaison, et qu'il y en ait une juste quantité; l'excès d'acide a aussi son point de saturation. Er zeigt dies in einer Weiſe, die erſt viel ſpäter bei den Chemikern allgemeiner üblich geworden iſt. Das erſte ſaure Salz, für welches er es zu beweiſen ſucht, iſt der Sublimat; er hält, wie noch viele Chemiker nach ihm, das Calomel für neutrales ſalzſaures Queckſilber, den Sublimat für ſalzſaures Queckſilber mit Ueberſchuß an Säure. Er zeigt nun, daß die Quantität Säure, welche im Sublimat mehr enthalten iſt als im Calomel, beſtändig iſt, und daß man nicht Calomel mit mehr oder weniger überſchüſſiger Säure oder Sublimat mit noch größerem Gehalt an Salzſäure, als gewöhnlich in ihm enthalten iſt, darſtellen kann. Daß die überſchüſſige Säure im Sublimat chemiſch gebunden ſei, ſchließt er weiter daraus, daß ſie in ihm in feſter Geſtalt enthalten iſt, bei der Sublimation ſich nicht von ihm trennt, und auch nicht bei der Auflöſung, ſondern daß der Sublimat unverändert wieder herauskryſtalliſirt. Alſo ſeien Calomel und Sublimat chemiſche Verbindungen des Queck-

ſüberſ mit verſchiedenen Mengen von Salzſäure. Als weitere Beiſpiele für ſolche Salze mit verſchiedenem Säuregehalt nennt er den mineraliſchen Turpeth (baſiſch ſchwefelſaures Queckſilberoxyd) und das Salz, welches bei der Zerſetzung der Auflöſung von Queckſilber in Schwefelſäure durch Waſſer in Löſung bleibe und kryſtalliſirt erhalten werden könne; die beiden Zerſetzungsproducte der Spießglanzbutter (Chlorantimon) mit Waſſer: das Algarothpulver und das in Löſung bleibende Salz; die beiden Salze, welche ebenſo bei der Zerſetzung des ſalpeterſauren Wismuths mit Waſſer entſtehen: endlich den gewöhnlichen vitrioliſirten Weinſtein und den mit Weinſteinſäure überſättigten (neutrales und ſaures ſchwefelſaures Kali), von welchem letztern er bereits angiebt, daß er ſich kryſtalliſirt darſtellen laſſe. Er ſchließt damit, daß alſo jetzt die Mittelſalze in drei Klaſſen zu theilen ſeien, die mit Ueberſchuß an Säure, die vollkommen ſalzigen und bei Löslichkeit neutralen, und die mit höchſt wenig Säure verbundenen. Mit Recht ſagt er: Ces observations répandent des lumières sur quantité de faits importants et de procédés, et mettent sur la route de leurs théologies. Ce travail change, pour ainsi dire, la face de la Halotechnie (Lehre von den Salzen).

Bei Rouelle wird alſo unter einem Neutralſalze verſtanden, was wir jetzt als ein eigentliches Salz bezeichnen; während er auch die ſauren und baſiſchen Salze unter den allgemeinen Begriff der Neutralſalze bringt, ſchränken wir dieſen auf die Salze ein, welche er als sels neutres parfaits unterſchied. Die letztere Beſchränkung, womit zugleich der Verwirrung vorgebeugt wurde, welche durch Bergman's eigenthümliche Definirung der Neutralſalze und ihre Unterſcheidung von den Mittelſalzen entſtehen konnte (vergl. folgende Seite), iſt ſeit der Ausbreitung des antiphlogiſtiſchen Syſtemes üblich.

Rouelle fand einen heftigen Widerſacher an Baumé, welcher mehrere Abhandlungen gegen die von jenem entwickelten Anſichten in der Pariſer Akademie las, die in dem Journal de Médecine und der Gazette de Médecine gedruckt wurden; ſeine Einwürfe ſtellte Baumé in ſeiner Chymie expérimentale et raisonnée (1773) zuſammen. Er behauptete, die von Rouelle angegebene Zerlegung der Spießglanzbutter und der ſalpeterſauren Löſung des Wismuths in ein Salz mit Ueberſchuß an Säure und in eins mit Ueberſchuß an Baſis habe nicht Statt: es ſcheide ſich hierbei ein Niederſchlag ab, der gar kein Salz ſei, denn man könne ihm durch Waſchen alle

Eintheilung der Salze nach dem Mengenverhältniß der Beſtandtheile

Säure entziehen; die Flüſſigkeit, in welcher dieſer Niederſchlag ſich abgeſchieden habe, enthalte kein ſaures Salz, ſondern Salz und freie Säure. Auch in dem mit Säure überſättigten vitrioliſirten Weinſtein ſei der Ueberſchuß der Säure nicht chemiſch gebunden. Wenn man Vitriolſäure über Sand deſtillire, ſo hänge ſie dieſem an, wie in Rouelle's überſättigtem vitrioliſirten Weinſtein dem letztern, und doch ſei im erſtern Falle ein chemiſches Gebundenſein nicht zu denken. Die Kraft, welche den Ueberſchuß der Vitriolſäure an dem vitrioliſirten Weinſtein feſthalte, ſei nicht chemiſche Verwandtſchaft, ſondern eine Art Zuſammenhang, der in der juxtaposition beſtehe.

Rouelle's Lehre gewann einen Vertheidiger an Baven, welcher die von jenem angegebenen Thatſachen in mehreren Abhandlungen, welche das Journal de Physique für 1774 und 1775 enthält, beſtätigte und neue hinzufügte. Bergman, in ſeinen Anmerkungen zu Scheffer's (von ihm herausgegebenen) chemiſchen Vorleſungen (1775), trug gleichfalls die Rouelle'ſchen Anſichten vor. Er wandte hier eine unterſcheidende Nomenclatur an, welche noch mehrere der nach ihm folgenden Chemiker beibehielten, indem er den bisher mit einander immer ſynonym gebrauchten Worten Neutral- und Mittelſalz verſchiedene Begriffe unterlegte. Bergman nannte Neutralſalze die Verbindungen aus Säuren und Alkalien, welche die Pflanzenfarben nicht verändern; Mittelſalze nannte er die Verbindungen von Säuren mit Erden und Metallen, und unterſchied dieſe in ſaure, baſiſche und Neutralmittelſalze (die Mittelſalze nennt Bergman ſonſt auch noch analoge Salze, im Gegenſatze zu den eigentlichen aus Säure und Alkali beſtehenden Salzen, und unterſcheidet die neutralen als vollkommene, von den ſauren und baſiſchen als unvollkommenen Mittelſalzen). Derjenige Chemiker aber, welcher hauptſächlich zur Annahme der Rouelle'ſchen Eintheilung der Mittelſalze in ſaure, neutrale und baſiſche beitrug und zugleich den Beweis kräftig führte, daß in ihnen allen ſämmtliche Beſtandtheile chemiſch gebunden ſind, war Berthollet, der in ſeiner Statique chymique (1803) weitläufiger ſich darüber verbreitete.

Eintheilung der Salze nach der Anzahl der Beſtandtheile

Wir haben jetzt geſehen, wie die heutige Eintheilung der Mittelſalze, was das Mengenverhältniß der Beſtandtheile betrifft, in die Wiſſenſchaft eingeführt wurde; betrachten wir nun die Eintheilungen, welche auf Grund der Anzahl der Beſtandtheile für nöthig befunden wurden.

Eintheilung d Salze nach d Anzahl der Beſtandtheile

Die Zahl der Beſtandtheile in den Mittelſalzen deutete man bereits um 1700 in der Art an, daß man ſie salia composita, im Gegenſatze zu den einfachen Salzen, den Säuren und Alkalien, nannte. Angeführt wurde außerdem ſchon oben, daß ſich für die zwei Beſtandtheile enthaltenden Mittelſalze bereits bei Stahl der Name doppelte Salze findet. (Die Subſtanz, welche man als den Typus eines ſolchen Mittelſalzes lange betrachtete, der vitrioliſirte Weinſtein, führte in Bezug hierauf auch den Namen Doppelſalz, arcanum duplicatum.) Dieſer Ausdruck erhielt ſich lange, und bei den meiſten Chemikern noch um 1780 bedeutete Doppelſalz, was uns jetzt ein einfaches Salz iſt. So nennt noch Bergman in ſeiner Sciagraphia die Verbindungen Einer Säure mit Einer Baſis sales duplices. Bergman beſpricht hier auch ſchon die sales triplices, verſteht jedoch etwas Anderes darunter, als was wir jetzt damit meinen; er bezeichnet damit die Fälle, wo zwei Salze gemiſcht mit einander vorkommen, wie z. B. das mit Eiſen verunreinigte Bitterſalz (magnesia vitriolata vitriolo martis inquinata), der eiſenhaltige Kupfervitriol (vitriolum cupri martiali contaminatum) und ähnliche.

Von ſolchen Miſchungen zweier Salze unterſchied man ſpäter die aus zwei Salzen beſtehenden chemiſchen Verbindungen. Bergman hatte ſchon darauf aufmerkſam gemacht, daß die Salze von Bittererde und einigen Metallkalken die Eigenſchaft haben, mit Ammoniak zuſammengeſetztere Salze zu geben, in welchen die Säure und die Baſis jener Salze mit Ammoniak verbunden ſeien. Beſtimmtere Angaben darüber, welche die Exiſtenz zuſammengeſetzterer Salze als wirklicher chemiſcher Verbindungen außer Zweifel ſetzten, lieferte ſpäter (1790) Fourcroy; er zeigte beſonders, daß aus der Löſung der ſchwefelſauren Bittererde man nur eine beſtimmte Menge der Baſis durch Ammoniak fällen kann, und daß in der Löſung ein Salz enthalten iſt, welches kryſtalliſirt erhalten werden kann und Schwefelſäure, Bittererde und Ammoniak enthält; die erſtere gerade in dem Verhältniß, daß ihre Menge die Quantitäten der beiden Baſen neutraliſirt. Das Vorkommen ſolcher complicirteren Verbindungen wurde bald an dem Alaun beſtätigt, in welchem neben der Thonerde ein Alkali als nothwendiger Beſtandtheil nachgewieſen wurde (vergl. Alaun).

Dieſe Salze, welche zuſammengeſetzter als die aus Einer Säure und Einer Baſis beſtehenden, bisher doppelte genannten, ſind, nannte man dreifache oder

Tripelsalze. Allein in der Nomenclatur des antiphlogistischen Systemes nannte man die Säuren und Basen nicht mehr einfache Salze, sondern bezeichnete mit dem letztern Ausdrucke, was man bisher doppelte Salze genannt hatte, und der Name Doppelsalz wurde jetzt auf das übergetragen, was man bisher als Tripelsalz bezeichnet hatte, ohne indeß den letztern Ausdruck ganz verdrängen zu können. Hierauf beruht es, daß man jetzt noch für dieselbe Klasse von Salzen die sich widersprechenden Namen Doppelsalze und Tripelsalze als gleichbedeutend gebraucht.

Es bleibt noch übrig, Einiges über die Ansichten hinzuzufügen, welche man hinsichtlich der Constitution der Salze hatte.

Die Alten scheinen, soweit sich Plinius' Angaben zusammenfassen lassen, sich keinen bestimmten Begriff über die Bildung des Salzes gemacht zu haben. Sie schreiben dem Winde und der Sonne einen Einfluß auf die Entstehung der verschiedenen Arten von Salz zu; doch verdienen die desfallsigen Aussagen keine weitere Erörterung. Eine Meinung nur findet sich ausgesprochen, welche einiges Interesse hat: es ist die, daß einige salzartige Substanzen aus Wasser und Erde bestehen. Schon oben (Seite 2) habe ich einiges hierauf Bezügliche mitgetheilt; am bestimmtesten äußert sich Plinius in Beziehung auf die Entstehung des alumen: Omne id ex aqua limoque, terrae exsudantis natura. Ich erwähne diese Idee weil an sie Stahl's auch zu besprechende Ansichten anknüpfen.

Lange Zeit findet man über die Constitution der Salze nichts Bestimmtes ausgesprochen, was die Erkenntniß ihrer Zusammensetzung aus Säure und Base angeht; es ist darüber in dem Besprechenden alles Wissenswerthe mitgetheilt worden. Man kann diese Erkenntniß gewissermaßen die empirische der Bestandtheile der Salze nennen. Hier haben wir uns mit den Ansichten über die theoretische Constitution der Salze zu beschäftigen, die, obwohl sie schon in den frühesten Zeiten sich findet, doch länger als bis hierher währte. Man sah die Mittelsalze aus der Vereinigung von Säure und Base entstehen, ohne daß man keines von beiden in dem Producte wiederfand. Man sah die Säure und Base bestehen, ohne daß sie sich verbanden und jede [illegible]

Man [illegible] z. B. daß aus sel sale aus

r Miſchung einer Säure mit einer Baſis entſteht. Doch wirft er noch die Frage Anſichten über die Conſtitution der Salze. N. Lemery.
ſt, weshalb ein ſo entſtandenes sel salé ſalzig iſt, und macht ſich über die ſache dieſer Eigenſchaft folgende Vorſtellung. Pour le sel, je crois qu'il en a un, dont tous les autres sont composéz, et je pense qu'il se it lors qu'une liqueur acide courant dans les veines de la terre, mbarasse et s'incorpore insensiblement dans les pores des pierres l'elle dilate et attenue; ensuite par une fermentation et coction de nieurs années, il se forme un sel qu'on appelle Fossile, et il y a ucoup de vraisemblance en cette opinion, puisque du mélange des ides avec quelque matière alcali nous retirons tous les jours par chymie une substance semblable à du sel. Dieſes sel fossile oder nne betrachtet nun Lemery als das eigentliche Salz; es ſei dem öhnlichen Küchenſalz ſehr ähnlich; er ſcheint die Salzigkeit der sels és als auf einem Gehalte an sel fossile beruhend anzuſehen. Der ıpeter z. B. ſei nur eine Verbindung von dieſem Salze mit flüchtigen toffen: il en diffère seulement en ce qu'il a plus d'esprits; de sorte e quand on veut prendre la peine d'en exalter une partie, ce qui ste est de la même nature du sel gemme; und er bilde ſich durch Zu- tten flüchtiger Säure aus der Luft zu dem sel gemme: je crois que : salpestre est formé dans les pierres et dans les terres par l'acide e l'air, de la mesme manière que le sel gemme est formé dans les ines par la liqueur acide; et que cet acide de l'air ayant insensi- lement penetré les pierres, fait un sel semblable au commencement sel gemme, mais qu'ensuite de nouveaux esprits acides s'y mêslent, l le rendent entre volatil et fixe.

Die Anſicht, daß ein Urſalz in allen Mittelſalzen enthalten ſei, fand ne weiteren Anhänger.

Im Gegentheile finden wir die Meinung, die Salze beſtehen aus mentarer Erde und Waſſer, von dem Ende des 17. Jahrhunderts an rch ausgezeichnete Chemiker vertreten. An ihr hängt Kunkel in ſeinen hemiſchen Abhandlungen, darin gehandelt wird von den Principiis chy- icis«, und vertheidigt ſie gegen den Einwurf, den man damals bereits raus gezogen hatte, daß die Mittelſalze im Feuer nicht in Waſſer und de ſich zerlegen; aber hauptſächlich war es Stahl, der dieſer Lehre Stahl.
ıfehen verſchaffte, und ſie beſonders durch ſeine »Ausführliche Betrach- ng und zulänglicher Beweis von den Salzen, daß dieſelben aus einer

Ansichten über die Constitution der Salze. Stahl.

zarten Erde mit Wasser innig verbunden bestehen«, verbreitete. Stahl's Ansicht war, daß in allen sauren, neutralen und alkalischen Salzen Eine Primitivsäure enthalten sei, welche aus elementarer Erde und Wasser bestehe (Seite 15); dies ist also die Zusammensetzung der Säuren wie der Alkalien, diese Körper enthalten dieselben Bestandtheile, nur in verschiedenen Verhältnissen. Also müssen auch die Verbindungen dieser Körper dieselben Bestandtheile, nur in abgeänderten Verhältnissen, enthalten; die Neutralsalze entstehen aus der Vereinigung von Säure und Laugensalz, und enthalten elementare Erde und Wasser als letzte Bestandtheile. Die Zerlegung der Salze in diese Bestandtheile gelingt eher, als die der Säuren und Alkalien; in der That nimmt Stahl an, der Pfannenstein, der bei dem Sieden des Kochsalzes sich bildet, sei daraus entstanden, daß sich Wasser ausgeschieden habe, und die rückständige Erde bilde die Incrustation.

Boerhave.

Boerhave äußert sich nicht über die Elementarbestandtheile der Salze; nur sucht er zu zeigen, daß in dem salzartigen Körper, welcher aus irgend einer Substanz und Säure entsteht, diese beiden Stoffe nicht deßhalb als Bestandtheile angenommen werden können, weil sie zu der Bildung eines Salzes Anlaß gaben. Er führt mehrere Beispiele auf, wo seiner Meinung nach der eine dieser bildenden Stoffe verschwindet; z. B. in den Salzen, welche aus Blei mit Essig und aus Queckſilber mit Scheidewasser entstehen, sei wohl noch Blei und Queckſilber als Bestandtheil enthalten, aber die Säuren seien durch die Vereinigung vernichtet, und nicht mehr in dem Salze enthalten. Acetum in plumbo soluto non manet ibi acetum, non separatur inde iterum ut acetum. Sed plumbum inde reductum iterum plumbum est. Spiritus nitri solvit mercurium: mercurius inde reductus est prorsus idem. At spiritus nitri rursum separatus inde neutiquam est spiritus nitri, qualis ante fuerat. Hinc ex universis commune est, quod assiduo plurima ex acidis his pereant.

In der zunächst folgenden Zeit finden wir einen Stillstand in der Behandlung der Frage über die Constitution der Salze. Stahl's Ansicht wurde von seinen Anhängern angenommen, und bis zu dem Sturze des phlogistischen Systemes wird sie in den vorzüglichsten Lehrbüchern vorgetragen; es ändert sich nichts Wesentliches darin. Mit dem Aufkommen der antiphlogistischen Theorie tritt jene Ansicht ganz still ab. Dagegen erhebt sich schon früher eine andere Discussion über die

nſtitution der Metallſalze, welche mit allen ſpäteren Behandlungen der Salztheorie im engſten Zuſammenhange ſteht.

Anſichten über die Conſtitution der Salze.

Wir haben Stahl's Meinung eben in der Beziehung mitgetheilt, s man als die letzten Beſtandtheile der Mittelſalze anzuſehen habe. it dieſer im Einklange äußert ſich Stahl aber auch noch über die nä- ren Beſtandtheile der Mittelſalze, und als dieſe nimmt er Säure und gend einen andern Stoff an. Er ſpricht von dem ſauren und dem ugenſalzigen Grundweſen in den Neutralſalzen, und ſieht oft ganz davon b, daß jene beiden nach ihm einerlei Elementarbeſtandtheile haben, die mit auch dem Producte aus ihnen zukommen. In den metalliſchen lzen aber nimmt er als nähere Beſtandtheile die Säure und das tall an.

Ob ein Metall ſich als ſolches, oder verändert, mit Säure verbinde, über wurden ſehr verſchiedenartige Anſichten geäußert.

Anſicht, daß di Metallſalze aus Säure und Met beſtehen.

Geber in der oben (Seite 63) beſprochenen Schrift: Testamen- m, ſagt von den Metallen ausdrücklich, daß aus ihnen Salze ent- hen, wenn ſie vorher in Kalke verwandelt worden ſind. Ex metallis unt sales post ipsorum calcinationem. Ob das Salz das Metall noch in ſich enthält, darüber äußert er ſich nicht. Die Ungewißheit in letz- terer Beziehung iſt es, welche die wahre Anſicht der lange Zeit nach ihm folgenden Chemiker nicht recht verſtehen läßt; wir ſahen bereits im I. Theile, Seite 342 ff., daß längere Zeit die Chemiker noch gar nicht darüber einig waren, ob eine Subſtanz, welche eine Verbindung bildet, in dieſer noch ganz enthalten iſt, daß viele der Anſicht waren, jede Bildung einer Verbindung ſei die Schaffung eines neuen Körpers, jede Ausſchei- dung eines Beſtandtheils die Erzeugung einer vorher nicht da geweſenen Subſtanz. Bis dieſes nachgewieſen war, konnte keine Forſchung darüber geſucht werden, in welcher Geſtalt ein beſtimmter Stoff in einer Verbin- dung enthalten ſei, ob iſolirt als näherer Beſtandtheil, oder verändert. Wenn ſomit ſchon Norton und ſpäter van Helmont (II. Theil, Seite 344) zu beweiſen ſuchten, daß die Metalle noch unverändert in ihren Auflöſungen enthalten ſind, ſo iſt hierin nur der Gedanke anzuneh- men, daß ſie die Beſtändigkeit gewiſſer Stoffe anerkannten, welche ſie ſelbſt noch in Verbindungen mit allen weſentlichen Eigenſchaften enthalten ſein läßt, nicht aber ein Ausſpruch, daß ein Metall als ſolches, und nicht etwa verkalkt, ſich mit Säuren verbinde.

Ansichten über die Constitution der Salze. Stahl.

zarten Erde mit Wasser innig verbunden bestehen, verbreitete. Stahl's Ansicht war, daß in allen sauren, neutralen und alkalischen Salzen Eine Primitivsäure enthalten sei, welche aus elementarer Erde und Wasser bestehe (Seite 15), dies ist also die Zusammensetzung der Säuren wie der Alkalien, diese Körper enthalten dieselben Bestandtheile, nur in verschiedenen Verhältnissen. Also müssen auch die Verbindungen dieser Körper dieselben Bestandtheile, nur in abgeänderten Verhältnissen, enthalten; die Neutralsalze entstehen aus der Vereinigung von Säure und Laugensalz, und enthalten elementare Erde und Wasser als letzte Bestandtheile. Die Zerlegung der Salze in diese Bestandtheile gelingt eher, als die der Säuren und Alkalien, in der That nimmt Stahl an, der Pfannenstein, der bei dem Sieden des Kochsalzes sich bildet, sei daraus entstanden, daß sich Wasser ausgeschieden habe, und die rückständige Erde bilde die Incrustation.

Boerhave.

Boerhave äußert sich nicht über die Elementarbestandtheile der Salze: nur sucht er zu zeigen, daß in dem salzartigen Körper, welcher aus irgend einer Substanz und Säure entsteht, diese beiden Stoffe nicht deßhalb als Bestandtheile angenommen werden können, weil sie zu der Bildung eines Salzes Anlaß gaben. Er führt mehrere Beispiele auf, wo seiner Meinung nach der eine dieser bildenden Stoffe verschwindet; z. B. in den Salzen, welche aus Blei mit Essig und aus Quecksilber mit Scheidewasser entstehen, sei wohl noch Blei und Quecksilber als Bestandtheil enthalten, aber die Säuren seien durch die Vereinigung vernichtet, und nicht mehr in dem Salze enthalten. Acetum in plumbo soluto non manet ibi acetum, non separatur inde iterum ut acetum. Sed plumbum inde reductum iterum plumbum est. Spiritus nitri solvit mercurium: mercurius inde reductus est prorsus idem. At spiritus nitri rursum separatus inde neutiquam est spiritus nitri, qualis ante fuerat. Hinc ex universis commune est, quod assiduo plurima ex acidis his pereant.

In der zunächst folgenden Zeit finden wir einen Stillstand in der Behandlung der Frage über die Constitution der Salze. Stahl's Ansicht wurde von seinen Anhängern angenommen, und bis zu dem Sturze des phlogistischen Systemes wird sie in den vorzüglichsten Lehrbüchern vorgetragen; es ändert sich nichts Wesentliches darin. Mit dem Aufkommen der antiphlogistischen Theorie tritt jene Ansicht ganz still ab. Dagegen erhebt sich schon früher eine andere Discussion über die

Conſtitution der Metallſalze, welche mit allen ſpäteren Behandlungen der Salztheorie im engſten Zuſammenhange ſteht. Anſichten über die Conſtitution der Salze.

Wir haben Stahl's Meinung eben in der Beziehung mitgetheilt, as man als die letzten Beſtandtheile der Mittelſalze anzuſehen habe. Mit dieſer im Einklange äußert ſich Stahl aber auch noch über die nächſten Beſtandtheile der Mittelſalze, und als dieſe nimmt er Säure und gend einen andern Stoff an. Er ſpricht von dem ſauren und dem augenſalzigen Grundweſen in den Neutralſalzen, und ſieht oft ganz davon b, daß jene beiden nach ihm einerlei Elementarbeſtandtheile haben, die mit auch dem Producte aus ihnen zukommen. In den metalliſchen alzen aber nimmt er als nähere Beſtandtheile die Säure und das Metall an.

Ob ein Metall ſich als ſolches, oder verändert, mit Säure verbinde, rüber wurden ſehr verſchiedenartige Anſichten geäußert. Anſicht, daß die Metallſalze aus Säure und Met beſtehen.

Geber in der oben (Seite 63) beſprochenen Schrift: Testamentum, ſagt von den Metallen ausdrücklich, daß aus ihnen Salze entſtehen, wenn ſie vorher in Kalke verwandelt worden ſind. Ex metallis sunt sales post ipsorum calcinationem. Ob das Salz das Metall noch in ſich enthält, darüber äußert er ſich nicht. Die Ungewißheit in letzterer Beziehung iſt es, welche die wahre Anſicht der lange Zeit nach ihm folgenden Chemiker nicht recht verſtehen läßt; wir ſahen bereits im II. Theile, Seite 342 ff., daß längere Zeit die Chemiker noch gar nicht darüber einig waren, ob eine Subſtanz, welche eine Verbindung bildet, in dieſer noch ganz enthalten iſt, daß viele der Anſicht waren, jede Bildung einer Verbindung ſei die Schaffung eines neuen Körpers, jede Ausſcheidung eines Beſtandtheils die Erzeugung einer vorher nicht da geweſenen Subſtanz. Bis dieſes nachgewieſen war, konnte keine Forſchung darüber verſucht werden, in welcher Geſtalt ein beſtimmter Stoff in einer Verbindung enthalten ſei, ob iſolirt als näherer Beſtandtheil, oder verändert. Wenn ſomit ſchon Norton und ſpäter van Helmont (II. Theil, Seite 344) zu beweiſen ſuchten, daß die Metalle noch unverändert in ihren Auflöſungen enthalten ſind, ſo iſt hierin nur der Gedanke anzunehmen, daß ſie die Beſtändigkeit gewiſſer Stoffe anerkannten, welche ſie ſelbſt noch in Verbindungen mit allen weſentlichen Eigenſchaften enthalten ſein läßt, nicht aber ein Ausſpruch, daß ein Metall als ſolches, und nicht etwa verkalkt, ſich mit Säuren verbinde.

Ansichten über die Constitution der Salze.

fachheit. Viele unter den letzten Anhängern dieſes Syſtemes betrachteten die größere Zahl der Säuren, die Schwefelſäure, Phosphorſäure, Salpeterſäure u. ſ. w. als chemiſch unzerlegbare Subſtanzen (nur die vegetabiliſchen Säuren und ſehr wenige unorganiſche, wie die ſchweflige Säure z. B., galten als zuſammengeſetzt), ebenſo die Alkalien und Erden und die Metallkalke. Die meiſten Salze konnten ſomit als Vereinigungen zweier chemiſch einfachen Körper, einer Säure und einer Baſis, angeſehen werden.

Lavoiſier.

Dieſer letztere Satz wurde durch Lavoiſier's Arbeiten umgeſtoßen, welcher in den Metallkalken und Säuren zuſammengeſetzte, ſauerſtoffhaltige Körper erkannte; doch beſtätigte er Bergman's Anſicht inſofern, daß ſich auch nach ihm die Metalle nur verkalkt mit Säuren zu Salzen vereinigen. Lavoiſier behandelte dieſen Gegenſtand hauptſächlich in einer Abhandlung »über die Löſung von Metallen in Säuren«, welche in den (1785 publicirten) Memoiren der Pariſer Akademie enthalten iſt. Er zeigte hier, daß ein Metall ſtets mit Sauerſtoff vereinigt ſein muß, um ſich in einer Säure löſen zu können, und daß das Metall ſich bei der Auflöſung in Säure entweder auf Koſten des Sauerſtoffgehalts des Waſſers, oder der Säure ſelbſt, oxydirt.

In dem Anfange des antiphlogiſtiſchen Syſtemes hatte man nur zwei Reihen von Salzen, Verbindungen von Säuren mit zerlegbaren Baſen (Metalloxyden) einerſeits und Verbindungen von Säuren mit unzerlegbaren Baſen (Alkalien und Erden) andererſeits. Doch ſprach ſchon Lavoiſier in ſeinem Traité élémentaire de chymie (1789) aus, daß der gemeinſchaftliche Gehalt an Sauerſtoff in der Baſis und in der Säure das Band zu ſein ſcheine, was dieſe Beſtandtheile zu Metallſalzen vereinige, und daß ſomit auch vielleicht die unzerlegte Baſis in die andern Reihe von Salzen ſauerſtoffhaltig ſein möge (vergl. Seite 57). Wir haben oben in der Geſchichte der Anſichten über die Conſtitution der Alkalien geſehen, wie dieſe Vermuthung Lavoiſier's ſich durch Davy's Entdeckung (1807), daß die Alkalien und Erden wirklich Oxyde ſind, glänzend beſtätigte.

Zu dieſer Zeit ſchien es alſo ausgemacht, daß alle Salze Verbindungen zweier oxydirten Stoffe ſeien, nur die Ammoniakſalze wurden damals als Ausnahmen betrachtet; bald aber kamen neue Forſchungen, welche darthaten, daß die ſo mühſam gewonnene Anſicht über eine gleichartige

Mercurio sublimato begierigſt anfällt, daß auch ſo ſtracks im Kalten, wenn man unter 4 Theile Mercurii sublimati einen Theil klares Spießglanzpulver reibt, es in der Arbeit und unter der Hand naß und breiweich wird und darauf im butyro überfährt, der Schwefel aber mit dem ledigten Queckſilber zu Zinnober wird; desgleichen es an einem recht ausgebrannten Calce oder am Antimonio diaphoretico wohl bleiben läßt. Woraus alſo genugſam erhellet, daß der Schwefel dieſe Metalle weder halb, noch ganz habe machen können« (d. h. ſie nicht reguliniſch habe machen können). Und dieſe Anſicht, daß ſich die Säuren nur mit reguliniſchen, nicht mit verkalkten Metallen vereinigen, vertheidigte er noch in ſeiner 1723 erſchienenen Schrift: »Ausführliche Betrachtung und zulänglicher Beweis von den Salzen u. ſ. w.«, wo er geradezu den Gehalt an Phlogiſton (die Metallicität) als die Bedingung hinſtellt, daß eine Vereinigung mit Säuren ſtatthaben könne. »Es bleibt doch wahr,« ſagt er hier, »daß das Scheidewaſſer keinen wahren Kalch; weder von Eiſen, noch Kupfer, noch Zinn, noch regulo antimonii, woraus das brennliche Weſen recht völlig ausgebrannt iſt, angreift,« und ſpäter: »Es möchte wohl die allererſte Frage ſtattfinden, auf was vor Grund alle dergleichen Aetzwaſſer« (Säuren) »ihren Angriff überhaupt verrichten. — — Solches habe ich nun bereits eben berührt, daß es nehmlich durch das in den Metallen offenbarliche verbrennliche Weſen« (Phlogiſton) »geſchehe.«

Anſicht, daß Metallſalze a Säure und M beſtehen. Stahl.

So wurde durch Stahl die Anſicht in die Wiſſenſchaft eingeführt, daß in den metalliſchen Auflöſungen und Salzen die Säure einerſeits und das reguliniſche Metall andererſeits die näheren Beſtandtheile ſeien. Die auf ihn folgenden Chemiker nahmen ſie alle an, in G. F. Rouelle's Abhandlung über die Neutralſalze von 1754 z. B. werden der Sublimat und das Calomel als Verbindungen von Salzſäure mit metalliſchem Queckſilber betrachtet, und die Zuſammenſetzung aller Metallſalze wurde in dieſer Art ſich vorgeſtellt.

Bergman war es, der zuerſt dieſer Anſicht entgegentrat; er bekämpfte ſie nicht durch eine beſondere Arbeit, aber an vielen Stellen ſeiner Schriften betrachtete er es, auf experimentelle Beweiſe geſtützt, als unzweifelhaft, daß ſich die Säuren nicht mit den reguliniſchen, ſondern nur mit den verkalkten Metallen zu Salzen vereinigen. Hierdurch erhielt die Lehre von den Salzen in dem phlogiſtiſchen Syſteme eine große Ein-

Bergman.

Ansichten über die Constitution der Salze.

fachheit. Viele unter den letzten Anhängern dieſes Syſtemes betra
ten die größere Zahl der Säuren, die Schwefelſäure, Phosphorſ
Salpeterſäure u. ſ. w. als chemiſch unzerlegbare Subſtanzen (nu
vegetabiliſchen Säuren und ſehr wenige unorganiſche, wie die ſchw
Säure z. B., galten als zuſammengeſetzt), ebenſo die Alkalien und E
und die Metallkalke. Die meiſten Salze konnten ſomit als Ve
gungen zweier chemiſch einfachen Körper, einer Säure und
Baſis, angeſehen werden.

Lavoiſier.

Dieſer letztere Satz wurde durch Lavoiſier's Arbeiten umgeſt
welcher in den Metallkalken und Säuren zuſammengeſetzte, ſauerſto
tige Körper erkannte; doch beſtätigte er Bergman's Anſicht inſ
daß ſich auch nach ihm die Metalle nur verkalkt mit Säuren zu S
vereinigen. Lavoiſier behandelte dieſen Gegenſtand hauptſächli
einer Abhandlung »über die Löſung von Metallen in Säuren«, wel
den (1785 publicirten) Memoiren der Pariſer Akademie enthalte
Er zeigte hier, daß ein Metall ſtets mit Sauerſtoff vereinigt ſein
um ſich in einer Säure löſen zu können, und daß das Metall ſi
der Auflöſung in Säure entweder auf Koſten des Sauerſtoffgehalt
Waſſers, oder der Säure ſelbſt, oxydirt.

In dem Anfange des antiphlogiſtiſchen Syſtemes hatte man
zwei Reihen von Salzen, Verbindungen von Säuren mit zerleg
Baſen (Metalloxyden) einerſeits und Verbindungen von S
mit unzerlegbaren Baſen (Alkalien und Erden) andererſeits.
ſprach ſchon Lavoiſier in ſeinem Traité élémentaire de chymie (1
aus, daß der gemeinſchaftliche Gehalt an Sauerſtoff in der Baſis u
der Säure das Band zu ſein ſcheine, was dieſe Beſtandtheile zu M
ſalzen vereinige, und daß ſomit auch vielleicht die unzerlegte Baſis i
andern Reihe von Salzen ſauerſtoffhaltig ſein möge (vergl. Seite
Wir haben oben in der Geſchichte der Anſichten über die Conſtitutio
Alkalien geſehen, wie dieſe Vermuthung Lavoiſier's ſich durch Da
Entdeckung (1807), daß die Alkalien und Erden wirklich Oxyde
glänzend beſtätigte.

Zu dieſer Zeit ſchien es alſo ausgemacht, daß alle Salze Verbi
gen zweier oxydirten Stoffe ſeien, nur die Ammoniakſalze wurden d
als Ausnahmen betrachtet; bald aber kamen neue Forſchungen, welch
thaten, daß die ſo mühſam gewonnene Anſicht über eine gleich

onſtitution aller Salze der Natur doch nicht entſpreche und abgeändert Anſichten über die Conſtitution der Salze.
rden müſſe. Der Arbeiten, welche dies darthaten, habe ich ſchon oben
i der Geſchichte der Anſichten über die Conſtitution der Säuren (Seite 18)
ähnt; die Unterſuchungen, welche die Reform der Lavoiſier'ſchen
ſicht über die Zuſammenſetzung der Säuren herbeiführten, übten
n gleichen Einfluß auf die Theorie der Zuſammenſetzung der Salze aus.
eſe Forſchungen betrafen zunächſt die ſogenannten ſalzſauren Salze;
ay-Luſſac und Thénard zeigten 1809, daß die möglichſt waſſerfrei
geſtellte Salzſäure ſich nicht geradezu mit Oxyden zu Salzen vereinigt,
dern daß hierbei immer ſo viel Waſſer ſich abſcheidet, daß der ganze
uerſtoffgehalt des Oxydes darin enthalten iſt; daß man in den ſoge-
nten ſalzſauren Salzen ebenſo wenig, wie in dem ſalzſauren Gaſe,
uerſtoff als Beſtandtheil nachweiſen kann. H. Davy ſprach 1810 H. Davy.
Anſicht aus, daß die ſogenannten ſalzſauren Salze ſauerſtofffreie Ver-
dungen eines unzerlegbaren Körpers, des Chlors, mit Metallen ſeien,
d gab ſo Anlaß zu der Trennung aller Salze in zwei große Gruppen,
uerſtoffhaltige und ſauerſtofffreie; der Mangel an Uebereinſtimmung,
elcher hierdurch für die Conſtitution anſcheinend vollkommen analoger
ubſtanzen herbeigeführt wurde, ließ viele Chemiker indeß ſich weigern,
Davy's Anſicht beizutreten. Es zogen dieſe vor, conſequent alle Salze
s aus der Vereinigung zweier Sauerſtoffverbindungen entſtehend zu
trachten, und das ſalzſaure Gas als ein Hydrat der hypothetiſch waſſer-
ien Salzſäure, das bei der Bildung ſalzſaurer Salze aus ſalzſaurem
aſe und Oxyden ſich abſcheidende Waſſer als aus der Säure austreten-
s Hydratwaſſer, nicht als durch den Sauerſtoffgehalt des Oxydes erzeug-
s, anzuſehen. Doch gaben Gay-Luſſac und Thénard, welche noch
811 ſich für Beibehaltung dieſer modificirten, die Zuſammenſetzung der
alze unter Einem Geſichtspunkte zu betrachten geſtattenden, Anſicht über
e Salzſäure ausgeſprochen hatten, ſchon das folgende Jahr der Davy'-
hen Theorie den Vorzug, wonach das ſalzſaure Gas, wie die ſogenann-
n ſalzſauren Salze, ſauerſtofffreie Verbindungen ſind. Bald mehrten
h die Beweiſe für die Exiſtenz ſauerſtofffreier Salze; die Verbindungen
s Jods mit Metallen wurden durch Gay-Luſſac 1814 bekannt,
auptſächlich aber trugen die Unterſuchungen deſſelben Gelehrten über die
us Cyan und Metallen gebildeten Salze (1815) dazu bei, alle Zweifel
rüber zu beſeitigen, daß Sauerſtoffgehalt keine nothwendige Bedingung

Ansichten über die Constitution der Salze.

dafür ist, wenn ein Körper alle Eigenschaften haben soll, welche man den Salzen beilegt.

Nach dem Uebertritte Berzelius', welcher die ältere Ansicht von den Sauerstoffgehalt aller Salze am längsten vertheidigt hat, zu der neuen Lehre (um 1820) wurden von diesem Chemiker die verschiedenen Salze noch genauer eingetheilt. Als große Abtheilungen standen sich die sauerstofffreien und sauerstoffhaltigen Salze gegenüber: für die ersteren waren damals bereits mehrere Klassen, die Chlor-, Jod-, Cyansalze, bekannt; eine den Sauerstofffalzen analoge Klasse von Körpern entdeckte Berzelius in den Schwefelsalzen. Er wies bereits 1821 darauf hin, daß sich die Verbindungen von Schwefel mit den Metallen der Alkalien und Erden zu anderen Schwefelmetallen verhalten, wie Oxyde zu mehr sauren Körpern, und daß die aus jenen beiden entstehenden zusammengesetzten Verbindungen mit Salzen verglichen werden können. Ausführlicher untersuchte er diesen Gegenstand in einer besonderen Abhandlung über die Schwefelsalze 1825, und wies nach, daß eine den Sauerstofffalzen analoge Klasse von Verbindungen existire, welche nur darin von jenen abweiche, daß sie Schwefel enthalten, wo jene Sauerstoff. Damals auch gab er die noch immer herrschende Eintheilung der Salze in Haloidsalze, welche aus einem dem Chlor ähnlichen Körper und einem Metalle bestehen, und in Amphidsalze, welche zwei Verbindungen zu näheren Bestandtheilen haben, in denen ein gemeinsames Element, Sauerstoff oder Schwefel, enthalten ist. Zugleich sprach er hier aus, daß der Begriff Salz nicht auf die Zusammensetzung zu basiren sei, sondern darauf, daß alle darunter gehörige Substanzen chemische Indifferenz zeigen.

Man kam somit davon wieder ab, was durch so viele und mühsame Untersuchungen um 1808 endlich erreicht zu sein schien, den Begriff Salz nach der Zusammensetzung mit Bestimmtheit definiren zu können. Mehrere Chemiker gaben dieses auch jetzt noch nicht auf, und suchten den Charakter des Salzes auf Eine bestimmte Art der Zusammensetzung zurückzuführen, so viele Schwierigkeiten dieser Versuch auch wegen des verschiedenen Gehaltes der verschiedenen Salze an wichtigen Bestandtheilen haben mußte.

Ein Versuch, dessen wir hier nur in seiner frühesten Entwicklung erwähnen können, weil seine Prüfung die gegenwärtigen Chemiker noch beschäftigt, war in dieser Beziehung gemacht, allein, schon bei seiner An

ſalzung wenig beachtet, längere Zeit faſt vergeſſen geblieben. Dieſer Verſuch beſtand darin, alle Salze als den Haloidſalzen ähnlich zuſammengeſetzt anzuſehen; indirect ſprach ihn H. Davy aus, in ſeiner ganzen Bedeutung ihn erkennend Dulong. Ansichten über die Constitution der Salze. Dulong.

Ich habe oben bei Betrachtung der Anſichten über die Conſtitution der Säuren (Seite 18 ff.) bereits berichtet, wie Davy dazu geführt wurde, in mehreren ſauerſtoffhaltigen Salzen den Sauerſtoff nicht als auf Säure und Baſis vertheilt anzuſehen, in ihnen nicht Säure und Oxyd als nähere Beſtandtheile anzunehmen, ſondern das Metall ſelbſt als einen der näheren Beſtandtheile zu betrachten. Ich habe da ſchon bemerkt, daß mir in Davy's Arbeiten keine Rechtfertigung für die Meinung zu liegen ſcheint, daß er bereits in den Sauerſtoffſalzen ein Metall einerſeits und einen zuſammengeſetzten, ſauerſtoffhaltigen Körper andererſeits als nähere Beſtandtheile angenommen habe, welcher letztere zuſammengeſetzte Körper ſich doch wie ein einfacher, wie Chlor z. B., verhalte. Ich habe dort angeführt, daß Dulong zuerſt (1816) dieſe Anſicht beſtimmt ausgeſprochen hat, und wie ſeine fruchtbare Idee von den ihm zunächſt ſtehenden Chemikern verkannt und vernachläſſigt wurde. Mit welchem Erfolge ſie in unſerer Zeit wieder vertheidigt worden iſt, mit welchem Rechte ſie darauf hin beſtritten wird, daß ſie geſuchten Analogien allerdings keine Stütze bietet, während ihr ziemlich allgemein eingeräumt wird, daß ſie die deutlichſt ausgeſprochenen Analogien unter den verſchiedenen Salzen in Einer Art der Zuſammenſetzung gut repräſentirt, — darüber zu handeln, iſt hier nicht der Ort.

Ein anderer Verſuch, deſſen Discuſſion die Chemiker weniger beſchäftigte, weil er den gordiſchen Knoten der Salztheorie eher zerſchneiden als löſen wollte, wurde von Boullay dem jüngeren 1827 gemacht. Boullay. In demſelben Jahre, kurz vor Boullay, zeigte Bonsdorff, daß ſich verſchiedene Chlormetalle in der Art mit einander vereinigen können, daß ſich das eine als eine Säure, das andere als eine Baſis betrachten läßt; ſo ſah er das Queckſilberchlorid als einen ſäureartigen, das Chlorkalium als einen baſisartigen Körper an, durch deren Vereinigung eine ſalzartige Verbindung entſtehe. Boullay, welcher bald darauf ähnliche Verbindungen zwiſchen Jodmetallen beſchrieb, entwickelte dieſelben Anſichten beſtimmter, und betrachtete geradezu die Verbindung eines ſogenannten ſalzbildenden Körpers mit einem Metalle nicht als ein Salz, ſondern als

Ansichten über die Constitution der Salze.

dafür ist, wenn ein Körper alle Eigenschaften haben soll, welche man den Salzen beilegt.

Nach dem Uebertritte Berzelius', welcher die ältere Ansicht über den Sauerstoffgehalt aller Salze am längsten vertheidigt hat, zu der neuen Lehre (um 1820) wurden von diesem Chemiker die verschiedenen Salze nun genauer eingetheilt. Als große Abtheilungen standen sich die sauerstofffreien und sauerstoffhaltigen Salze gegenüber; für die ersteren waren damals bereits mehrere Klassen, die Chlor-, Jod-, Cyansalze, bekannt; eine den Sauerstofffsalzen analoge Klasse von Körpern entdeckte Berzelius in den Schwefelsalzen. Er wies bereits 1821 darauf hin, daß sich die Verbindungen von Schwefel mit den Metallen der Alkalien und Erden zu anderen Schwefelmetallen verhalten, wie Oxyde zu mehr sauren Körpern, und daß die aus jenen beiden entstehenden zusammengesetzteren Verbindungen mit Salzen verglichen werden können. Ausführlicher untersuchte er diesen Gegenstand in einer besonderen Abhandlung über die Schwefelsalze 1825, und wies nach, daß eine den Sauerstofffsalzen analoge Klasse von Verbindungen existire, welche nur darin von jenen abweichen, daß sie Schwefel enthalten, wo jene Sauerstoff. Damals auch gab er die noch immer herrschende Eintheilung der Salze in Haloidsalze, welche aus einem dem Chlor ähnlichen Körper und einem Metalle bestehen, und in Amphidsalze, welche zwei Verbindungen zu näheren Bestandtheilen haben, in denen ein gemeinsames Element, Sauerstoff oder Schwefel, enthalten ist. Zugleich sprach er hier aus, daß der Begriff Salz nicht auf die Zusammensetzung zu basiren sei, sondern darauf, daß alle darunter gehörige Substanzen chemische Indifferenz zeigen.

Man kam somit davon wieder ab, was durch so viele und mühsame Untersuchungen um 1808 endlich erreicht zu sein schien, den Begriff Salz nach der Zusammensetzung mit Bestimmtheit definiren zu können. Mehrere Chemiker gaben dieses auch jetzt noch nicht auf, und suchten den Charakter des Salzes auf Eine bestimmte Art der Zusammensetzung zurückzuführen, so viele Schwierigkeiten dieser Versuch auch wegen des so verschiedenen Gehaltes der verschiedenen Salze an wichtigen Bestandtheilen haben mußte.

Ein Versuch, dessen wir hier nur in seiner frühesten Entwicklung erwähnen können, weil seine Prüfung die gegenwärtigen Chemiker noch beschäftigt, war in dieser Beziehung gemacht, allein, schon bei seiner Auf-

fassung wenig beachtet, längere Zeit faſt vergeſſen geblieben. Dieſer Verſuch beſtand darin, alle Salze als den Haloidſalzen ähnlich zuſammengeſetzt anzuſehen; indirect ſprach ihn H. Davy aus, in ſeiner ganzen Bedeutung ihn erkennend Dulong. Ansichten üb die Constitut der Salze. Dulong.

Ich habe oben bei Betrachtung der Anſichten über die Conſtitution der Säuren (Seite 18 ff.) bereits berichtet, wie Davy dazu geführt wurde, in mehreren ſauerſtoffhaltigen Salzen den Sauerſtoff nicht als auf Säure und Baſis vertheilt anzuſehen, in ihnen nicht Säure und Oxyd als nähere Beſtandtheile anzunehmen, ſondern das Metall ſelbſt als einen der nähern Beſtandtheile zu betrachten. Ich habe da ſchon bemerkt, daß mir in Davy's Arbeiten keine Rechtfertigung für die Meinung zu liegen ſcheint, daß er bereits in den Sauerſtoffſalzen ein Metall einerſeits und einen zuſammengeſetzten, ſauerſtoffhaltigen Körper andererſeits als nähere Beſtandtheile angenommen habe, welcher letztere zuſammengeſetzte Körper ſich doch wie ein einfacher, wie Chlor z. B., verhalte. Ich habe bei angeführt, daß Dulong zuerſt (1816) dieſe Anſicht beſtimmt ausgeſprochen hat, und wie ſeine fruchtbare Idee von den ihm zunächſt ſtehenden Chemikern verkannt und vernachläſſigt wurde. Mit welchem Erfolge ſie in unſerer Zeit wieder vertheidigt worden iſt, mit welchem Rechte ſie darauf hin beſtritten wird, daß ſie geſuchten Analogien allerdings keine Stütze bietet, während ihr ziemlich allgemein eingeräumt wird, daß ſie die deutlichſt ausgeſprochenen Analogien unter den verſchiedenen Salzen in Einer Art der Zuſammenſetzung gut repräſentirt, — darüber zu handeln, iſt hier nicht der Ort.

Ein anderer Verſuch, deſſen Discuſſion die Chemiker weniger beſchäftigte, weil er den gordiſchen Knoten der Salztheorie eher zerſchneiden als löſen wollte, wurde von Boullay dem jüngeren 1827 gemacht. Boullay. In demſelben Jahre, kurz vor Boullay, zeigte Bonsdorff, daß ſich verſchiedene Chlormetalle in der Art mit einander vereinigen können, daß ſich das eine als eine Säure, das andere als eine Baſis betrachten läßt; ſo ſah er das Queckſilberchlorid als einen ſäureartigen, das Chlorkalium als einen baſisartigen Körper an, durch deren Vereinigung eine ſalzartige Verbindung entſtehe. Boullay, welcher bald darauf ähnliche Verbindungen zwiſchen Jodmetallen beſchrieb, entwickelte dieſelben Anſichten beſtimmter, und betrachtete geradezu die Verbindung eines ſogenannten ſalzbildenden Körpers mit einem Metalle nicht als ein Salz, ſondern als

Ansichten über die Constitution der Salze. Boullay.

eine Säure oder eine Basis; erst durch das Zusammentreten zweier so Verbindungen entstehe ein Salz. Jedes Salz habe zwei zusammenge Körper als nähere Bestandtheile; diese letzten können Oxyde oder Chl oder Jodide sein. — Die Aufstellung dieser Ansicht blieb ohne Einfluß die Wissenschaft; fast alle Chemiker sahen ein, daß die Natur die Anal macht und nicht der Chemiker; daß man nicht sagen kann: zwei K sind analog, wenn wir ihnen analoge Formeln geben, und im andern sind sie nicht analog, wären sie sich auch noch so ähnlich, sondern da Aufgabe ist, für die Substanzen, welche die deutlichst ausgesprochene logie haben, diese in einer Analogie der Formeln auszudrücken.

Allgemeine Betrachtungen.

Die eben erwähnte theoretische Ansicht hinsichtlich der Constitu der Salze ist die letzte, über welche wir in dieser Geschichte zu beri haben; die historische Betrachtung, wie sich die Begriffe Säure, A Salz entwickelten, können wir hier schließen.

Wie verschiedenartig sind die Ansichten, die man über jede d Klassen von Körpern gehegt hat. Mit welcher Selbstzufriedenheit wu diese Ansichten ausgesprochen; wie gut erklärten viele von ihnen alle Zeit ihrer Aufstellung bekannten Thatsachen; wie oft schien sogar Naturgemäßheit dadurch bestätigt zu sein, daß sie das Statthaben Thatsachen voraussagten, deren directer Nachweis bei dem damaligen stande der Wissenschaft noch nicht möglich war, und der später bei ver kommneteren Hülfsmitteln wirklich geführt wurde. Es gehört ein au breiteteres Bekanntsein mit den vorzüglichsten Schriften Einer Per eine speciellere Einsicht in die Eigenthümlichkeiten Einer Zeit, als d die Bruchstücke, die eine historische Arbeit wie die vorliegende bieten k vermittelt werden kann, — es gehört ein vollkommenes Losagen Vergessen von Allem, was nach einer solchen Zeit gearbeitet und gefu wurde, dazu, daß man sich eine richtige Vorstellung davon machen k mit welcher Sicherheit man so oft über die wichtigsten theoretischen Fr vollkommen im Reinen zu sein glaubte.

Und stets wechselte mit einer solchen vermeintlichen Sicherheit völliger Umsturz der bisher gehegten Ansichten; mit dem schnellern F

ſchreiten der Wiſſenſchaft wächſt in ſehr vielen Fällen nicht die Sicherheit der Erklärungen, wohl aber die Zahl der ſich bekämpfenden und erneuten Theorien.

Sind wir der Wahrheit in Bezug auf einige der theoretiſchen Fragen, die wir in dem Vorſtehenden behandelt haben, jetzt wirklich viel näher gekommen, als es unſere Vorgänger vor hundert, vor hundertfunfzig Jahren waren? Ihre Anſichten ſind durch die Späteren als falſch erwieſen worden, aber um wie viel ſind dieſe mit ihren neueren Anſichten der Wahrheit näher gerückt und wie weit ſind ſie noch davon entfernt? Wenn der Maßſtab der Annäherung an die Wahrheit ſich danach mißt, inwiefern die Erklärungen den bekannten Thatſachen entſprechend ſind, ſo waren die der früheren Anſichten der Wahrheit ſo entſprechend, wie unſere jetzigen. Und den wievielſten Theil der Thatſachen, die noch erforſcht werden können, wiſſen wir denn? bilden nicht vielleicht die uns bekannten nur den ſehr kleinen Theil davon, und was iſt in dieſem Falle das Verhältniß unſerer Theorien zu der Wahrheit?

Dieſe Betrachtungen können kein Hinderniß in den Weg legen, in dem Aufſuchen der Wahrheit voranzuſchreiten. Sei es viel, ſei es wenig, um was wir uns ihr nähern, genug, daß wir ſtreben, ihr näher zu kommen, und daß jede Berichtigung einer irrthümlichen Anſicht wenigſtens eine Entfernung von ihr beſeitigt. Dieſe Betrachtungen machen nicht muthlos, wohl aber geht aus ihnen hervor, daß das Stillſtehen bei veralteten Anſichten ebenſo nutzlos iſt, als das taumelnde Verfolgen jedes ſich neu eröffnenden Weges; daß die Mißachtung früherer Anſichten, an welches unſere Zeit ſo gewöhnt iſt, ſich ſelbſt ſtraft, denn die Würdigung der früheren Arbeiten, an welche die kommende Generation von der jetzigen gewöhnt wird, bedingt diejenige, welche die erſtere den Leiſtungen der letzteren zukommen laſſen wird. Die Anſichten, welche jetzt herrſchen, werden vielleicht verhältnißmäßig früh veraltet ſein; mögen ſie wenigſtens in einer fernern Geſchichte als ſolche daſtehen, welche die Vorarbeiten der Früheren nicht mißachteten und ſo auf eine gleiche Rückſicht Anſpruch machen können.

Die rein empiriſchen Forſchungen aus früherer Zeit unterliegen einer ſolchen Mißachtung weniger, als die mit der Aufſtellung theoretiſcher Anſichten verknüpften. Der Grund davon iſt leicht einzuſehen. Eine gelungene empiriſche Arbeit giebt über etwas vorher noch nicht Bekanntes

Allgemeine Betrachtungen.

Aufschluß, oder sie berichtigt einen Irrthum, oder sie bestätigt eine Wahrheit. In allen diesen Fällen liegt ihre Nützlichkeit offen da; noch lange nachher, wenn viele andere Arbeiten über denselben Gegenstand hinzugekommen sind, wird von ihr anerkannt, daß sie zu der empirischen Erkenntniß ihres Gegenstandes beigetragen hat.

Anders mit theoretischen Forschungen. Die empirische Kenntniß eines Gegenstandes ist eine historische Aufzählung der Resultate, welche die Arbeiten über ihn ergeben haben; eine theoretische Ansicht aber kann keine Zusammenfassung allmälig sich folgender Ideen sein, sondern sie soll aus sich heraus, in allen ihren Theilen gleichzeitig, die Thatsachen erklären. Deßhalb sehen wir gerade in theoretischen Fragen die früheren Leistungen so wenig beachtet; es ist für sie kein Platz in den neuen, außer, wo sie mit diesen übereinstimmen. Bei dem Voranschreiten der Wissenschaft, welches in berichtigten und somit veränderten theoretischen Ansichten sich ausspricht, kann dies aber immer nur verhältnißmäßig selten der Fall sein.

Und doch ist die heutige Methode des theoretischen Forschens von der frühern gar nicht so sehr verschieden, daß sie mit Mißachtung auf diese hinabzublicken habe. Gerade in Betreff der theoretischen Ansichten über Säuren, Alkalien und Salze können wir die Uebereinstimmung des Theoretisirens in früherer und in neuerer Zeit recht deutlich wahrnehmen.

Wenn man es unbedingt für wahr halten dürfte, daß es sehr für die Wahrscheinlichkeit einer Ansicht spricht, wenn sie sich unter den verschiedensten Umständen, in den widersprechendsten Meinungen immer wiederfindet, so wäre die Ansicht für wohl begründet zu halten, daß Analogie der Eigenschaften eine Analogie in der Zusammensetzung anzeigt. Daran halten jetzt noch die Chemiker fest, und ihre Vorgänger vor mehreren Jahrhunderten hatten schon dieselbe Ansicht. Man sieht es als crasse Irrthümer an, daß man in Allem, was ätzend und kaustisch wirkt, ein Kausticum, in allen alkalischen Substanzen ein Primitivalkali, in allen Salzen ein Ursalz, in allen Säuren ein acidum universale annahm, und man hatte sicher damals sehr Unrecht, alle analogen Körper nur als Varietäten Einer Substanz zu betrachten. Allein die geistige Richtung, welche die sauren Eigenschaften aller Säuren dem gemeinsamen Gehalte an einem sauren Principe zuschrieb, ist dieselbe, wie die, welche später den gemeinsamen Sauerstoffgehalt als die

Ursache davon gelten ließ, da man den letztern in mehreren Fällen ebenso wenig empirisch nachweisen konnte, wie man zu jener Zeit das acidum universale wirklich als Bestandtheil der Säuren darzuthun vermochte. Diese Ansicht war für den damaligen Zustand der empirischen Kenntnisse eine sehr genügende, indem sie gemeinsame Eigenschaften durch gemeinsamen Gehalt an Einem Bestandtheile erklärte, und es steht dahin, ob die Nachwelt auf sie mit viel geringerer Achtung zurückblicken wird, als auf einzelne spätere, wo entgegengesetzte Eigenschaften von gemeinsamem Gehalte an demselben Bestandtheile abgeleitet und durch ihn erklärt werden.

Allgemeine Betrachtung

Jene Richtung, gleichartige Eigenschaften aus einem Gehalte an demselben Bestandtheile zu erklären, diesen als die Ursache jener anzusehen, die Classification ähnlicher Substanzen auf Gleichartigkeit in der Zusammensetzung zu gründen, ist die in der chemischen Theorie seit Jahrhunderten herrschende und unverändert gebliebene. Anwendungen jener Richtung, nicht jene Richtung selbst, wurden umgestoßen oder angegriffen, wenn an die Stelle der Primitivsäure als säurenden Principes der Sauerstoff gestellt wurde, und an die Stelle dieses der Wasserstoff zu stellen gesucht wird. Hielt es gleich oft schwer, jene Richtung durch die Hindernisse, welche unerwartete empirische Entdeckungen aufthürmten, hindurch zu führen, so wurde es doch versucht, und darin, inwiefern sie ein Gelingen dieses Versuches einschließen, erkennt man noch jetzt den Maßstab der Stabilität der wichtigsten theoretischen Ansichten. Allerdings kamen Fälle vor, wo sich die Schwierigkeiten so zu häufen schienen, daß die ausgezeichnetsten Führer jener Richtung sie momentan aufgaben, und die Analogie in den Eigenschaften als unzusammenhängend mit der Analogie in der chemischen Constitution betrachteten, allein schnell wurde die alte Richtung doch wieder von Anderen eingeschlagen, bald auch wieder von jenen selbst betreten, wenn auch nicht gerade an der Stelle, wo sie sie für einen Augenblick verlassen hatten.

So stellt sich ein ziemliches Gleichbleiben in der Richtung heraus, welche die theoretische Forschung seit längerer Zeit verfolgt, und das jetzige Streben ist dem frühern verwandter und kann aus der Vergleichung mit ihm mehr Nutzen ziehen, als gewöhnlich zugegeben wird. In der Geschichte der in dem Vorhergehenden behandelten Gegenstände zeigt sich dies allerdings deutlicher, als bei mehreren anderen theoretischen Fragen;

Allgemeine Bemerkungen.

daß aber auch bei denen, die meiſt als ſolche hingeſtellt werden, w
Auffaſſung und Behandlung am öfteſten gewechſelt habe, ſich ein
lange anhaltendes Verfolgen eines und deſſelben Grundgedankens, d
den verſchiedenſten Formen ausgeſprochen wird, zeigt, kann uns die
ſchichte der Anſichten über die Verbrennung lehren, zu welcher wir
übergehen wollen.

at beſondere Schwierigkeiten, zu entwickeln, wie ſich unſere heu-
hten über die Metalle, die Verkalkung und die Verbrennung
haben, welche irrigeren Meinungen vorhergehen und durch-
werden mußten, ehe ſich die heutige Lehre conſolidiren konnte.
Abſchnitte der Geſchichte der Chemie tritt ſtärker als in irgend
ern hervor, daß die Ausbildung einer Lehre faſt nie in Einer
ſtattfindet, daß die Aufklärung über einen Gegenſtand nie von
Seite herkommt. In einer Berichterſtattung kann man zu Einer
: nur Eine Richtung beſchreiben, nach welcher die Ausbildung
ht vor ſich geht; man kann zu Einer Zeit nur von Einer
ſprechen, welche einer Anſicht zu Theil wird. In Wirklichkeit
ſich eine theoretiſche Lehre, wenn auch oft zunächſt nur einſei-
ellt, allſeitig aus; ſie kommt dadurch nach allen Seiten mit
en in Berührung, und die Wahrnehmungen, die ſich da erge-
iciren die erſte Theorie. In Wirklichkeit erhält eine jede ein-
tiſche Anſicht Licht von jedem Theile der Wiſſenſchaft, der ſelbſt
, wenn auch die Anſicht zuerſt nur in einer einſeitigen Beleuch-
ſtellt wurde. Wird aber auch eine Anſicht gegen das Licht, wel-
iderer ſpäter aufgeklärter Gegenſtand auf ſie wirft und welches
z anders als früher erſcheinen läßt, noch ſo ſorgfältig zu decken
drinat dieſes zulest doch durch, läßt die Mänael der Anſicht

Einleitung. Ich muß dieſe Bemerkungen hier voranſchicken, weil in dieſem Abſchnitte mehr, als in jedem andern, ſolche oft plötzliche Uebergänge von einem Gegenſtande auf den andern nicht zu vermeiden ſind. Die Lehre von der Verbrennung wird hauptſächlich an der Lehre von der Verkalkung der Metalle ſtudirt; über dieſe kann nicht geſprochen werden, ohne die Conſtitution der Metalle mit in das Bereich der Betrachtung zu ziehen. Die Unterſuchung dieſes Gegenſtandes ſteht wiederum in dem engſten Zuſammenhange mit den Anſichten über die Definition der Metalle, ihre Eintheilung, Entſtehung u. ſ. w. Die Betrachtung der Lehre von der Verbrennung und Verkalkung macht andererſeits die Berückſichtigung der verſchiedenartigen Vorſtellungen über Feuermaterie und ihre Eigenſchaften nothwendig; Alles, was die Luft bei der Verbrennung bewirkt, bleibt lange Zeit unbeachtet und wird dann plötzlich zu einem der wichtigſten Anhaltspunkte, an welchem ſich unſere heutige Anſicht ausbildet. Alles, was in dieſer Beziehung zur Erkenntniß der Verkalkung und Verbrennung und der Conſtitution der Metalle beitrug, iſt hier zuſammenzuſtellen, und wie hier oft unerwartet für Viele ein Gegenſtand für dieſe Lehre Bedeutung gewann, der bisher vernachläſſigt war, ſo müſſen wir auch hier oft plötzlich die Berichterſtattung über Eine Richtung abbrechen, und die Geſchichte eines andern Gegenſtandes von ſeinem Anfange an erſt nachholen, ehe wir ſeinen Einfluß auf die erſtere Richtung begreifen können. So wurden die Gewichtsverhältniſſe bei der Verbrennung im Allgemeinen, die Gewichtszunahme bei der Verkalkung namentlich, bis vor verhältnißmäßig kurzer Zeit nur wenig beachtet; das Licht, welches dieſe Erſcheinungen auf die Verbrennungstheorie werfen, wurde lange gleichſam gefliſſentlich abgehalten, bis es endlich durchdrang und die Unzulänglichkeit der bisherigen Anſicht klar machte.

Bei einer ſolchen Menge von verſchiedenartigen Gegenſtänden, die hier aufzunehmen ſind, kann ſomit die Berichterſtattung nicht einen ununterbrochenen, ſtetigen Fortgang nehmen, ſo ſehr ich auch geſtrebt habe, alles nicht Nothwendige hier wegzulaſſen, wie denn die Geſchichte der Entdeckung des Sauerſtoffs, der Zuſammenſetzung des Waſſers u. a. beſonderen Abſchnitten vorbehalten bleibt, und wie denn natürlich die Anſichten über die Verbrennung hier vorzugsweiſe ſo mitgetheilt werden, inſofern ſie die Chemie berühren, weniger in ihrer allgemeinen phyſikaliſchen Auffaſſung. Jene Entdeckungen, wenn ſie gleich auf die Verbren-

ungstheorie den wichtigsten Einfluß ausübten, lassen sich doch besser ab- Einleitu
sondern, als alles Andere, was sonst in diesem Abschnitte Besprechung verlangt. Daß aber die Berichterstattung über einen und denselben Gegenstand hier oft nur nach längeren Unterbrechungen sich fortsetzt, ist unvermeidlich; es scheint mir deßhalb angemessen, am Ende des Abschnittes eine kurze Zusammenstellung für jede einzelne der wichtigeren Lehren zu geben, mit Verweisung auf die vorhergehende weitläufigere Darlegung.

Allmälige kanntwerd verschied Metall

Was die Kenntnisse der älteren Völker über die Metalle betrifft, so herrscht darüber eine gewisse Unsicherheit, welche darin begründet ist, daß von ihren Schriftstellern metallische Substanzen ohne genauere Angabe ihrer Eigenschaften genannt werden. Man hat für die verschiedenen Worte, welche dafür von den hebräischen Schriftstellern z. B. gebraucht werden, in den Uebersetzungen Namen der bekannteren Metalle substituirt, allein ob diese Metalle selbst von jenen Schriftstellern gemeint waren, ist oft sehr zweifelhaft, um so mehr, da in verhältnißmäßig viel späterer Zeit, bei griechischen und römischen Schriftstellern, metallische Substanzen nicht allein mit einem Worte bezeichnet, sondern auch ihren Eigenschaften nach beschrieben sind, für welche wir deßungeachtet jetzt nicht bestimmt angeben können, was sie eigentlich waren. Wenn also in den Uebersetzungen der Bücher des alten Testamentes Gold, Silber, Kupfer, Eisen, Zinn, Blei erwähnt werden, so ist hieraus nicht mit Sicherheit zu entnehmen, daß die Israeliten diese sechs Metalle wirklich gekannt und unterschieden hatten; am wahrscheinlichsten ist dies für die vier ersteren, deren hebräische Namen zum Theil die hervorstechendsten Eigenschaften, die Farbe z. B., bezeichnen. Bei den Griechen und Römern finden wir außer den eben aufgezählten sechs Metallen noch das Quecksilber angeführt; dieselben Metalle waren den arabischen Chemikern vom 8. Jahrhundert und den abendländischen vom 13. Jahrhundert an bekannt. Die Zahl der metallischen Substanzen wuchs jetzt schnell; wir wollen hier eine kurze Uebersicht geben, weniger darüber, wann sich die ersten Spuren einer vereinzelten Kenntniß eines Metalls finden (was der speciellen Geschichte dieser Körper im IV. Theile zukommt), als darüber, wann

allmälige Erkenntniß der eigenthümlichen Metalle.

die einzelnen Metalle wirklich in den Kreis der chemiſchen Betrachtungen gezogen wurden. Den obengenannten ſchon länger bekannten Metallen reiht ſich im 15ten Jahrhundert das Antimon an, welches Baſilius Valentinus zuerſt darſtellte; derſelbe erwähnt des Wismuths und des Zinks, welche indeß beide erſt im 16ten Jahrhundert, das erſtere durch Agricola, das zweite durch Paracelſus, als eigenthümliche Metalle bekannt wurden. Der Schwede Brandt wies 1733 das Arſen und 1742 das Kobalt als eigenthümliche Metalle nach, und die Anerkennung des Platins als eines ſolchen wurde 1741 durch den Engländer Wood veranlaßt. Als ein eigenthümliches Metall unterſchied Cronſtedt 1751 das Nickel und Scheele 1774 das Mangan; die Brüder d'Elhujart ſtellten 1783 das Wolfram und Hjelm 1782 das Molybdän dar; Müller von Reichenſtein 1782 und Klaproth 1798 entdeckten das Tellur, und der Letztere 1789 auch das Uran. Derſelbe wies auch 1795 die Eigenthümlichkeit des Titans nach, welche der Engländer Gregor ſchon 1789 vermuthet hatte. Das Chrom entdeckte Vauquelin 1797, das Tantal Hatchett 1801 und Ekeberg 1802. Aus den Platinerzen ſchied Wollaſton 1803 das Palladium und 1804 das Rhodium; das Iridium und das Osmium wurden 1803 von mehreren Chemikern gleichzeitig bemerkt, und ihre Eigenthümlichkeit hauptſächlich durch Smithſon Tennant erwieſen. Die Metalle der Alkalien entdeckte H. Davy 1807, und die der alkaliſchen Erden 1808. Als ein eigenthümliches Metall wurde 1818 das Cadmium durch Hermann und Stromeyer nachgewieſen. Von den anderen Erden reducirte Berzelius 1823 das Silicium und 1824 das Zirkonium, Wöhler 1828 das Aluminium, Beryllium und Yttrium, Buſſy 1829 das Magneſium; hinſichtlich der Entdeckung beſonderer Metalle durch die Nachweiſung eigenthümlicher Alkalien und Erden und ihre Reduction vergl. noch Seite 24, 53 und 60 dieſes Theils.

vermeintliche Entdeckungen neuer Metalle.

Es hat auch nicht an vermeintlich eigenthümlichen Metallen gefehlt, welche der unvollkommene Zuſtand der Chemie oder die mangelhafte Unterſuchung als ſolche hinſtellen ließ, und die bald als Verbindungen anderer ſchon bekannter Stoffe erkannt wurden. So glaubte Monnet 1784 in dem Bleierz von Poullaouen ein neues Metall entdeckt zu haben, welches Saturnit genannt wurde; ſo hielten Meyer in Stettin 1780 und Bergman 1781 das bei der Auflöſung des kaltbrüchigen Eiſens zurückbleibende Phosphoreiſen für ein eigenes Metall, welches der Erſtere als Hydroſiderum

oder Waſſereiſen, der Letztere als Siderum bezeichnete. Hieher gehören auch die früheren unrichtigen Verſuche über die Metalle der Alkalien und Erden (vergl. Seite 57 f.). Richter glaubte 1805, in Nickelerzen ein neues Metall gefunden zu haben, welches er Nickolan nannte; allein ſchon Trommsdorff vermuthete 1807, daß es nur unreines Nickel ſei, und Gehlen, Hiſinger und Murray zeigten 1808, daß es aus Nickel mit wenigem Kobalt, Eiſen und Arſenik beſtehe. Der öſterreichiſche Profeſſor v. Veſt kündigte 1818 ein neues Metall an, das in einem Nickelerz von Schladming in Steyermark vorkomme und welches Sirium oder Veſtium genannt wurde; Faraday und Stromeyer erwieſen es 1819 als ein Gemiſch von Arſenik, Eiſen und Nickel. Gleichfalls 1818 glaubte Lampadius in einem Kobalterz von Topſchau in Ungarn ein neues Mineral zu finden, welches er Wodanium nannte und das nach Stromeyer's Unterſuchung unreines Nickel war. Trommsdorff erhielt 1820 aus einer käuflichen Schwefelſäure einen Körper, den er für das Oxyd eines neuen, von ihm Crodonium genannten Metalls hielt, und das er nachher als eine mit Eiſen und Kupfer verunreinigte Bittererde erkannte; und ſo ließe ſich dieſe Liſte von Irrthümern noch vollſtändiger geben (vergl. auch die vermeintlichen Entdeckungen neuer Alkalien, Seite 24, und Erden, Seite 53 f., dieſes Theils), bis zu dem Donium, welches Richardſon 1836 aus einem in der Nähe von Aberdeen vorkommenden Mineral als eigenthümliches Metall abgeſchieden zu haben glaubte, deſſen vermeintliches Oxyd aber mit Eiſen verunreinigte Thonerde war. Vermeintliche Entdeckungen neuer Metalle.

Verlaſſen wir indeß dieſe irrthümlich für neu entdeckt gehaltenen Metalle, und wenden wir uns zu der genauern Betrachtung der Anſichten über diejenigen unter den oben aufgezählten Körpern, deren Eigenthümlichkeit ſich bewährt hat. Dieſe Subſtanzen bezeichnen wir jetzt alle als metalliſche; lange Zeit hindurch wurden indeß nur einige derſelben als wahre Metalle betrachtet, und die anderen, welche damals ſchon bekannt waren, in verſchiedener Weiſe davon unterſchieden. Wir haben hier einiges Nähere über die Benennung, Definirung und Eintheilung der Metalle anzugeben.

Die Benennung Metalle rührt, wie Plinius angiebt, aus dem Griechiſchen her, und erinnert daran, daß das Vorkommen eines Metalls nie vereinzelt iſt, ſondern daß die Gänge deſſelben hinter einander, μετ' ἄλλα, gefunden werden. Ubicunque una inventa vena est, ſagt er in Beziehung Benennung der Metalle.

auf das Vorkommen des Silbers, non procul invenitur alia. Hoc quidem et in omni fere materia (in jeder metalliſchen nämlich): unde metalla Graeci videntur dixisse.

finition der Metalle.

Wir finden bei den Alten keine Angabe, welche Eigenſchaften die Bedingungen abgeben, daß eine Subſtanz als eine metalliſche bezeichnet werden darf. Außer dem Metallglanz ſcheinen beſonders Feſtigkeit und Dehnbarkeit als die nothwendigen Eigenſchaften eines Metalls betrachtet worden zu ſein; wenigſtens ſcheint die Flüſſigkeit allein dem entgegengeſtanden zu haben, das Queckſilber zu den Metallen zu zählen. Plinius iſt nicht klar darüber, ob er das Queckſilber als ein Metall betrachtet; Iſidorus Hiſpalienſis im 7. Jahrhundert thut es beſtimmt nicht. Sieben Metalle kennt er, wovon eins (das Elektrum) nur eine Legirung iſt, aber das Queckſilber zählt er nicht dazu. Septem sunt genera metallorum: aurum, argentum, aes, electrum, stannum, plumbum, et quod domat omnia, ferrum. Geber definirt in ſeiner Summa perfectionis magisterii: Metallum est corpus miscibile, fusibile, et sub malleo ex omni dimensione extendibile. Als Metalle zählt auch er nur Gold, Silber, Kupfer, Eiſen, Zinn und Blei, nicht aber das Queckſilber auf.

Die von Geber angegebenen Kennzeichen der Metalle blieben lange die allein berückſichtigten. Lange Zeit wurde von den Meiſten das Queckſilber nicht als Metall anerkannt (doch erklärte es ſchon Baſilius Valentinus richtig für ein ſolches, vergl. unten über die Zuſammenſetzung der Metalle), ebenſo wenig, wie einige andere metalliſche Subſtanzen, die man wegen mangelnder Dehnbarkeit nur anhangsweiſe den Metallen zurechnete und als Halbmetalle unterſchied. Die ſeltſamen Anſichten, die man über dieſe Klaſſe von Körpern hatte, lernen wir bei der Betrachtung der Eintheilung der Metalle kennen.

theilung der Metalle.

Schon die Alten hatten den Unterſchied wahrgenommen, welchen die verſchiedenen Metalle im Feuer zeigen; daß einige davon ihre Eigenſchaften ungeändert fortbehalten, während andere ſich in erdige Subſtanzen verwandeln. Aber erſt die Araber gründeten hierauf eine Eintheilung der Metalle; bei Geber zuerſt finden wir eine Unterſcheidung der edeln von den unedlen. Die ſpätere Entdeckung von metalliſchen Subſtanzen, die mit keinem der bekannten unedlen übereinſtimmen und auch keine Dehnbarkeit zeigen, leitete zur Aufſtellung einer neuen Klaſſe von Metallen, der Halbmetalle oder Baſtarde der Metalle, wie man ſie zuerſt bezeichnete, in welchen man, was

lisches an sich haben, auf Rechnung eines Gehaltes an einem un- Eintheilung der Metalle.
talle, als dessen Bastard man sie bezeichnete, schrieb, den Man-
Dehnbarkeit aber durch Beimischung nichtmetallischer Substanzen
acht glaubte. Basilius Valentinus stellte zuerst diese An-
und fügte hinzu, solche Bastarde der Metalle geben bei der Ver-
r so viel Gold, als eigentliches Metall in ihnen enthalten sei; in
hinsfreden sagt er z. B.: »Antimonium ist des Saturni (Bleies)
so schwer er nun Regulum hat, so schwer wird er auch Gold,
n die Tinctur zugeschlagen wird; Wismuth oder Markasit ist des
nus) Bastard, Vitriolum ist der Venus (Kupfers) Bastard.«
drückt sich hierüber Paracelsus in seinem Tractat vom Wasser
Der Zink, welcher ein Metall ist, und doch keins, auch der Wis-
d ihres Gleichen, die da etlichen Theils-geschmeidig sein, — —
sthart der Metallen, daß ist, etwas ihnen gleich.« Die Andeu-
sche Basilius Valentinus gegeben hatte, daß Alles, was einen
ien Bestandtheil in sich enthalte, selbst der Vitriol, zu den Bastar-
Metalle zu rechnen sei, führte Boerhave viel weiter aus, indem
e Halbmetallen, wie man jenen Begriff seit dem Anfange des 18ten
derts bezeichnete, die verschiedenartigsten Substanzen rechnete. Er
(1732) sie als Körper, quae vel metalla nota, et vera, in se
nt, vel corpora adeo vicina metallis, ut fere pro iisdem haberi
Demgemäß rechnet er zu den Halbmetallen die Vitriole, den Zinno-
s Schwefelantimon und das daraus zu ziehende Metall, den Wis-
as Zink, und endlich meint er: ad semimetalla referri queunt et
corpora fossilia, crystallina, saxea, terrea, quae vera metalla
mista offerunt, also auch noch alle Erze. Das Quecksilber rech-
boerhave weder zu den wahren Metallen, noch zu den Halbmetal-
chdem die Periode vorüber war, wo es als Bestandtheil der ersteren
en wurde, zählte man es meist zu den letzteren; so z. B. Brandt,
in den Denkschriften der Stockholmer Akademie für 1735 eine Ab-
ng von den Halbmetallen schrieb, worin er deren sechs (Quecksilber,
n, Wismuth, Kobalt, Arsenik und Zink) den sechs wahren Metallen
derstellte. Der Mangel der Dehnbarkeit war ihm die einzige Ursache, das
hieher zu setzen; ebenso sprachen auf diesen Grund hin in den letzten Jah-
Phlogistontheorie bedeutende Chemiker dem Quecksilber den metallischen

Eintheilung der Metalle.

Charakter ab; ſo Vogel*) in ſeinen Institutionibus Chemiae (1755) und ſelbſt Buffon in ſeiner Histoire naturelle des minéraux (1785). Die ſpäter gemachte Entdeckung, daß die Flüſſigkeit des Queckſilbers keine weſentliche Eigenſchaft iſt, ſondern daß es durch ſtrenge Kälte feſt und dehnbar gemacht werden kann, ließ es erſt den wahren Metallen zugerechnet werden.

Brandt erklärte ſich übrigens beſtimmt dagegen, daß man Vitriole, Zinnober, Erze, Erden und ähnliche Subſtanzen den Halbmetallen zuzähle, und wollte nur ſolche Körper darunter begriffen wiſſen, welche, mit Ausnahme der Feuerbeſtändigkeit und Geſchmeidigkeit, alle Eigenſchaften der wahren Metalle beſitzen. Daß die Eintheilung der Metalle in ganze und Halbmetalle auf dieſes Princip hin ſchwankend ſei, weil die Uebergänge zwiſchen den beiden Abtheilungen zu allmälig ſind, wurde indeß ſchon am Ende des vorigen Jahrhunderts erkannt; die Anhänger des antiphlogiſtiſchen Syſtems ſagten ſich zuerſt davon los, wie denn Fourcroy in ſeinen Eléments d'histoire naturelle et de chymie ausführlicher ihre Unzulänglichkeit darthat.

Noch einer Eintheilung der Metalle müſſen wir hier erwähnen, deren Bezeichnung bald in einem ganz andern Sinne gebraucht wurde, als anfänglich beabſichtigt war. Als man die Metalle aus den Alkalien und Erden zu unterſuchen anfing, war man darüber nicht einig, ob dieſe Subſtanzen, bei aller Aehnlichkeit mit den wahren Metallen, doch mit ihnen in Eine Klaſſe zu ſetzen ſeien. Deßhalb ſchlugen Erman und Simon 1808 vor, ſie als metallähnliche Körper Metalloide zu nennen. Berzelius brauchte indeß von 1811 an denſelben Namen in einem andern Sinne zur Bezeichnung der nichtmetalliſchen Elemente, und obgleich ſpäter noch mehrere Chemiker mit jenem Worte den eigentlichen und ihm zuerſt beigelegten Begriff verbanden, iſt doch Berzelius' Unterſcheidung die herrſchende geworden.

Anſichten über die Zuſammenſetzung und Entſtehung der Metalle.

Betrachten wir jetzt die verſchiedenen Anſichten über die Zuſammenſetzung und in Verbindung damit über die Entſtehung der Metalle.

*) Rudolph Auguſtin Vogel, geboren 1724, ſtarb als Profeſſor der Medicin in Göttingen 1774.

Bei den Alten findet ſich keine Anſicht über die Zuſammenſetzung der Metalle entwickelt; doch ſcheint es, als ob man an eine noch fortdauernde Bildung dieſer Körper geglaubt habe. Plinius ſagt: Ferri metalla ubique propemodum reperiuntur, quippe insula etiam Italiae Ilva gignente, und Servius, ein Grammatiker im Anfange des 5ten Jahrhunderts, welcher Virgil's Aeneide commentirte, citirt zu einem Vers, wo dieſer Dichter von Elba als der insula inexhaustis chalybum generosa metallis ſpricht, eine angebliche Stelle aus Plinius, wie folgt: Dicit Plinius Secundus: quum in aliis regionibus effossis metallis terrae sint vacuae, apud Ilvam hoc esse mirum, sublata renascuntur, et rursus de iisdem locis effodiuntur. Anſichten über Zuſammenſetzung und Entſtehung der Metalle.

In den Schriften der arabiſchen Chemiker findet ſich die erſte Theorie über die Zuſammenſetzung der Metalle aufgeſtellt. In der Summa perfectionis magisterii beſpricht Geber dieſen Gegenſtand ausführlich. Queckſilber mit Schwefel verbunden iſt nach ihm die Materie der Metalle: Mercurius est materia metallorum cum sulphure; auch den Arſenik nennt er als einen dritten Beſtandtheil, fügt aber hinzu, er ſei dem Schwefel ganz ähnlich: Arsenicum est de subtili materia et simili cum sulphure, idcirco non oportet id aliter definiri quam sulphur; nur ſei der Arſenik mehr weiß, der Schwefel mehr roth. Den Mercurius und den Schwefel definirt Geber folgendermaßen: Sulphur est pinguetudo in minera terrae, per temperatam decoctionem inspissata, quousque induretur et sicca fiat; — — Mercurius est aqua viscosa in visceribus terrae substantiae subtilis, albae terreae per calorem temperatissimum, unita totali unione per minima, quousque humidum temperetur a sicco, et siccum a humido aequaliter Manchmal ſpricht er von dieſen Beſtandtheilen der Körper als ſolchen, welche von den darſtellbaren Subſtanzen gleichen Namens verſchieden ſeien, manchmal aber auch, als ob der gewöhnliche Schwefel und das gewöhnliche Queckſilber gemeint ſeien, und er ſcheint die Anziehung des letztern zu den Metallen damit in Verbindung zu bringen, daß es in den Metallen ſelbſt enthalten ſei. — Dieſe enthalten nun die genannten Beſtandtheile in verſchiedenen Mengenverhältniſſen, in verſchiedener Reinheit und von verſchiedener Farbe: Sol (das Gold) est creatus ex subtilissima substantia argenti vivi et clarissima fixura, et ex substantia pauca sulphuris mundi, et purae rubedinis, fixi clari, et a natura sua mutati, tingentis illam. — — Si fuerit, quod ceciderit Geber's Anſichten.

Geber's Anſichten über die Zuſammenſetzung und Auflöſung der Metalle.

sulphur mundum, fixum, album, clarum, super substantiam argenti vivi mundam, creatur Luna (Silber) pura. — — Si fuerit sulphur fixum terreum, argento vivo terreo mixtum, et haec ambo non purae albedinis sed lividae fuerint, cujus superantiae quantitas sit sulphuris fui summa, fit ex his ferrum. — — Si fuerit sulphur immundum, fixum, grossum, secundum sui majorem partem: secundum vero sui minorem non fixum, lividum, rubeum: secundum vero totum non superans neque superatum: et ceciderit super argentum vivum grossum, ex eo aes (Kupfer) creari, necesse est. — — Innuimus, quod si sulphur fuerit in radice commixtionis fixione pauca, participans album, albedine non pura, non superans, sed superatum cum argento vivo secundum partem fixo albo non pure commixto, sequetur ex eo stannum. — — Restat de Saturno (Blei) descriptionem ponere, et dicimus quod non diversificatur a Jove (Zinn), nisi quia immundiorem habet substantiam. Dieſes iſt die Vorſtellung, welche ſich Geber von der Zuſammenſetzung der Metalle machte; Correction der Zuſammenſetzung oder Reinigung der Beſtandtheile iſt Metallverwandlung; der Beiſpiele, welche er hiefür anführt, habe ich bereits (Thl. I., Seite 55, und Thl. II., Seite 166) erwähnt. Die Eigenſchaften der Metalle richten ſich nach der Art der Beſtandtheile; der Schwefel wird als Urſache der Verbrennlichkeit angegeben, wie ich weiter unten noch ausführlicher beſprechen werde, auch iſt er es meiſt, der die Farbe bedingt; je nach dem Grade des Fixirtſeins wirkt ein Gehalt an ihm das Schmelzen befördernd oder hindernd.

Geber ſagt von ſeinen theoretiſchen Anſichten, daß er ſie gebe, wie ſie ſeine Vorgänger erkannt haben. Ueber dieſe wiſſen wir nichts Genaueres, und es dürfte ſehr gewagt ſein, nach einer vereinzelten Angabe des Dioskorides — aus deſſen Bericht über das Queckſilber (vergl. die ſpecielle Geſchichte dieſes Metalls) die unvollkommene Erkenntniß deſſelben zu jener Zeit deutlich genug hervorgeht — darauf ſchließen zu wollen, daß unter den Griechen bereits Einige das Queckſilber für einen Beſtandtheil der Metalle gehalten haben. Wenn Dioskorides ſagt: *Ἔνιοι ἱστοροῦσι, καὶ καθ' ἑαυτὴν ἐν τοῖς μετάλλοις εὑρίσκεσθαι τὴν ὑδράργυρον* (Einige ſagen, das Queckſilber werde weſentlich in den Metallen gefunden), ſo zeigt dies mehr die Unwiſſenheit der damaligen Zeit in Betreff des Queckſilbers, als eine Theorie über die Zuſammenſetzung der Metalle an.

eber's Nachfolger ſtimmen alle der von dieſem ausgeſprochenen Albertus M. Anſichten.
bei. Albertus Magnus ſchreibt in ſeinem Werke de
metallicis dem Queckſilber ſowohl als dem Schwefel einen
auf die Farbe der daraus entſtehenden Verbindungen zu; er
das erſtere bedinge eine weiße, der letztere eine gelbe oder rothe
. Aus dem Aufeinanderwirken des Schwefels und Queckſilbers
auch her, daß die Metalle allmälig noch in der Erde ſich bilden.
auch noch Thl. II., Seite 271.) — Roger Baco ſagt in ſeinem R. Baco's Anſichten.
alchemiae: Primo notandum est, quod principia mineralia
ris sunt argentum vivum et sulphur. Ex istis procreantur
netalla. — — Sed accidentia diversa supervenientia transfor-
talla. Nam secundum puritatem et impuritatem praedictorum
, scilicet argenti vivi et sulphuris, pura et impura (edle und un-
talla generantur, und nun wiederholt er Geber's oben mitgetheilte
en über die Zuſammenſetzung der verſchiedenen Metalle. — Ebenſo
und Lull (vergl. Thl. II., Seite 272). — In dem 15ten Jahr-
wird, wie wir ſchon früher bei der Geſchichte der Lehre von den
n hervorhoben, neben Schwefel und Queckſilber auch das Salz
eſtandtheil der Metalle angenommen (vergl. am eben angeführten Ort).
: Klarheit, mit welcher man ſich damals eine Vorſtellung über die
enſetzung und Entſtehung dieſer Körper machte, kann eine Stelle
filius Valentinus' Triumphwagen des Antimonii am beſten Baſilius Valentinus' Anſichten
ablegen: „Du ſollſt mit Fleiß obſerviren, merken, verſtehen und
i Gedanken wohl aufzeichnen, daß alle Mineralia ſowohl als die
gleichfalls und ebner Maaßen aus einem anfahenden Dinge ſind
und generirt worden; daſſelbe einige Ding iſt nun nichts anderes
i rechter Schwaden, welcher aus dem Element Erden durch das
irn ausgetrieben wird, als durch eine ſyderiſche Diſtillation der gro-
lt, welche ſyderiſche warme Eingießung von oben in das untere
:e luftige feurige Eigenſchaft operirt und wirket, daß eine Tugend
ift geiſtlicher unſichtbarer Weiſe eingepflanzt wird, welcher Rauch
ſich im Erdreich reſolvirt und gleich zu einem Waſſer aufſchleußt,
hem mineraliſchen Waſſer ferner alle Metalle gewirket und gezeiti-
)en zu ihrer Vollkommenheit; und wird ein ſolch Metall daraus,
h ein ſolch Mineral, darnach das meiſte unter den tribus principiis
ſchaft überkommen, darnach hat es viel Mercurium, Sulphur und

Basilius Valentin. Ansichten über die Zusammensetzung und Verbrennung der Metalle.

Sal, oder wenig Mercurium, Sulphur und Sal, oder sind miscirt in einer ungleichen Abtheilung des Gewichts: daß also etliche Metalle dadurch fix werden, etliche aber unfix, das ist etliche beständig, etliche aber flüchtig und unbeständig.« In seiner »Wiederholung des großen Steins der uralten Weisen« sagt er: »Der Geist« (metallische Character?) »steckt im Mercurio, die Farbe such im Schwefel und die Coagulation (den festen Aggregatzustand) im Salze.« Basilius Valentinus hebt aber noch ausdrücklich hervor, daß diese angenommenen Bestandtheile der Metalle nicht mit den unter denselben Namen darstellbaren Substanzen identisch seien; in seinem letzten Testament, da wo er von des Metalles Samen (Entstehung) handelt, sagt er: »Alle, so von dem Saamen der Metalle geschrieben haben, sind darin einig, der männliche Saamen des Metalls sei der Schwefel, und der weibliche der Mercurius. Das will nun mit Verstand verstanden sein, und nicht der gemeine Sulphur und Mercurius dafür gehalten sein, denn es ist der sichtbare« (gemeine) »Mercurius selbst metallum, kann derohalben kein Saamen sein. — So auch ist der gemeine Sulphur des Metalls Speise, wie kann er denn ein Saamen sein?«

Die Ansichten der Chemiker des 16ten Jahrhunderts über die Zusammensetzung der Metalle stimmen mit den hier dargelegten überein (vergl. Paracelsus' Meinungen, Thl. II., Seite 272); in dem 17ten Jahrhundert wird die bisherige Lehre von Einigen theilweise angegriffen und von Anderen umgeformt. Boyle's Ansichten.

Boyle bestreitet, daß die Metalle so zusammengesetzt seien, wie es die Alchemisten angeben, und glaubt, der Gehalt an Schwefel und Salz in denselben sei durch nichts bewiesen; unsicher ist er aber, was den Gehalt der Metalle an Quecksilber angeht, und bringt in seiner Schrift Chemista scepticus mehrere Angaben bei, nach welchen verschiedene Alchemisten aus Metallen wahres Quecksilber gezogen haben wollten. Um das Ende des 17ten Jahrhunderts stellte sich überhaupt die Meinung der Chemiker so, daß sie den gemeinen Schwefel nicht als Bestandtheil der Metalle anerkannten, wohl aber das Quecksilber; das Letztere vertheidigte selbst Fr. Hoffmann, wenigstens in der ersten Zeit seiner Thätigkeit, und behauptete in seiner Dissertatio de cinnabari antimonii (1681), aus allen Metallen lasse sich Quecksilber ausziehen. Ebenso suchte Kunkel in seinen »chemischen Anmerkungen, darin gehandelt wird von den principiis chymicis« (1677) zu zeigen, daß in den Metallen nichts enthalten sei, was mit Recht als Schwefel bezeichnet werden könne, und die Farbe eines Metalls hänge kei-

Einiger der Annahme, daß Quecksilber in den Metallen sei.

gs von dem Gehalt an dieſem Stoffe ab, während ſeine »Nützliche rvationes oder Bemerkungen von den fixen und flüchtigen Sal- . ſ. w.« (1676) deutlich zeigen, wie feſt er an dem Glauben eines tes an Queckſilber in allen Metallen hing, zu deſſen Ausziehung aus :, Blei und Antimon er ſich nur ſechs Stunden Zeit ausbat. Auch er nahm in den Metallen einen mercurialiſchen Beſtandtheil an . ſeine unten mitzutheilenden Anſichten über die Zuſammenſetzung der le); vorſichtiger war Stahl, welcher in ſeinem Specimen Becheria- 1702) geradezu erklärte, ihm ſei, was man über dieſen Beſtandtheil rt habe, ſehr dunkel, und es entbehre des experimentellen Beweiſes; viß es ſei, daß die Metalle aus erdigen und verbrennlichen Beſtand- beſtehen, ſo ungewiß ſei, ob etwas Mercurialiſches in ihrer Miſchung ten ſei. Profecto, ſagt er, si quis exsurgat, qui nobis pari eviden- cilitate et simplicitate praxin principii istius (des mercurialiſchen), otius enchireseos mercurificandi, detegat atque proferat, quemad- m ego de sulphureo (dem verbrennlichen) principio praestitisse mihi r: illi merito gratias habitum iri confido, imo de peritis et ha- erum intelligentibus, audacter spondeo ac promitto.

Fortdauer der Anſicht, daß Queckſilber in den Metallen ſei.

Solche Beweiſe wurden indeß damals für die Exiſtenz eines mercuria- Princips in den Metallen nicht geführt.

Es ſcheint, daß mehrere Chemiker jener Zeit einen Grund dafür, daß ſilber als ein Beſtandtheil der Metalle anzunehmen ſei, dann zu haben en, wenn ſie aus der Auflöſung der letzteren mit Salzſäure einen ſchlag, der dem aus Queckſilberſolution mehr oder weniger ähnlich erhalten konnten. Erzählungen von Mercurificirungen von Metallen, usſprüche, welche den Glauben an einen mercurialiſchen Beſtandtheil en deutlich ausweiſen, liegen indeß aus jener Zeit zahlreich vor. So eb Wedel in den Ephemeriden der deutſchen Naturforſcher 1682 obachtung, daß er in ſeinem fünfzehn Jahre lang gebrauchten bleier- intenfaß Queckſilber gefunden habe, und er ſchrieb die Entſtehung deſſel- abedenklich dem zu, daß es die Dinte aus dem Blei ausgezogen habe. einte Boerhave, ob er gleich die Angaben über Ausziehung des ſilbers aus Metallen gründlich widerlegt hatte (vergl. Thl. I., S. 200), n ſeinen Elementis chemiae (1732): maxime antiqua, semperque scens magis, est opinio, qua argentum vivum caeterorum habetur am metallorum praecipua materies. So erzählte der franzöſiſche

rtdauer der An-
cht, daß Queck-
silber in den
Metallen sei.

Chemiker Grosse in den Memoiren der Pariser Akademie für 1733, daß er aus Blei Quecksilber erhalten habe, wenn er Salpetersäure mit Blei vollkommen gesättigt habe; es schlage sich hierbei ein schwarzgraues Pulver nieder, welches das aus dem Blei abgeschiedene Quecksilber enthalte; und für so sicher gab er seine Beobachtung aus, daß es einer besondern Experimentaluntersuchung bedurfte, um seine Angabe zu widerlegen. So wollte selbst noch Pott 1752 aus Grünspan durch Destillation mit kohlensaurem Ammoniak, Salmiak und Vitriolöl metallisches Quecksilber dargestellt haben, welches in dem Kupfer als Bestandtheil enthalten gewesen sei. (Vergl. noch bei Quecksilber im IV. Theile.)

Ich habe hier, der Zeit nach etwas vorgreifend, die Angaben der Chemiker über den Gehalt der Metalle an Quecksilber vollständiger zusammengestellt, weil wir nun die Ansichten über die Zusammensetzung dieser Substanzen in einer andern Richtung betrachten wollen, die zu der gleichzeitigen Berücksichtigung mehrerer anderen theoretischen Lehren führt. Wir wollen nämlich jetzt vorzugsweise die Vorstellungen über denjenigen Bestandtheil der Metalle, welcher ihre Verbrennlichkeit bewirkt und von dem ihre Verkalkbarkeit abhängt, untersuchen; hierzu ist es nöthig, auf einige Angaben über Verbrennung und Verkalkung aus früherer Zeit zurückzugehen.

orstellungen über
ie Verbrennung
d Verkalkung. —
sichten der Alten.

Die Meinung der Alten, daß das Feuer ein Element der Körper sei (vergl. den Abschnitt über die Elemente im II. Theile, S. 267 ff.), scheint anzudeuten, daß sie das Feuer als etwas Materielles, die Verbrennung als eine einfache Abscheidung der in einem Körper enthaltenen Feuermaterie betrachteten, und die größere oder geringere Verbrennlichkeit einer Substanz als auf einem verschiedenen Gehalt an Feuermaterie beruhend.

Annahme eines
sondern Princips
er Verbrennlich-
keit.

Der große Gehalt an dieser ist nach Plinius die Ursache der leichten Entzündlichkeit des Schwefels: neque alia res (sulphure) facilius accenditur, quo apparet, ignium vim magnam ei inesse. Diese Ansicht zieht sich bis gegen das Ende des 18. Jahrhunderts und länger hin, daß die Verbrennlichkeit von dem Gehalt an einem bestimmten Bestandtheile bedingt sei; bei den Arabern und bei den Abendländern bis zu 1700 ungefähr wird dieser Bestandtheil figürlich durch den Namen solcher Substanzen bezeichnet, welche besonders verbrennlich sind; bald als fettiger Be-

standtheil, bald als Schwefel. Was den Gebrauch des letztern Wortes betrifft, so ist wohl zu merken, daß, wo die Schriftsteller der frühern Zeit vom Schwefel in Bezug auf die Verbrennung reden, dies bald so geschieht, daß sie den darstellbaren meinen, und dann nennen sie gewöhnlich den auch in diesem enthaltenen, seine Verbrennlichkeit bedingenden, Bestandtheil unter einem andern Namen, bald nennen sie diesen letztern Bestandtheil selbst ohne weiteres Schwefel, wenn von anderen verbrennlichen Körpern, z. B. von Metallen, die Rede ist.

Annahme ein besondern Prin der Verbrennli keit.

Wenngleich bei den Arabern und bei den Abendländern der Bestandtheil, welcher in den verbrennlichen Körpern enthalten sein und sich bei ihrer Verbrennung abscheiden soll, nicht mehr geradezu als Feuer bezeichnet wird, so bleibt doch die Ansicht, daß dieser Bestandtheil wahres Feuer und sein Freiwerden aus der Mischung, die sich als verbrennlicher Körper erweist, die Verbrennung sei, sehr lange die von vielen Chemikern angenommene. Wir werden weiter unten die verschiedenen Meinungen kennen lernen, welche man sich darüber machte, ob das Feuer als ein materieller Bestandtheil der brennbaren Körper zu betrachten sei, und inwiefern sich die Entwicklung von Licht und Wärme als eine Ausscheidung dieses Bestandtheils betrachten lasse. — Gehen wir zunächst dazu über, was von Seiten der Chemiker für den Nachweis, ein solcher Bestandtheil, der die Bedingung der Verbrennlichkeit sei, existire in den verbrennlichen Körpern, geschehen ist.

An der Untersuchung der Metalle und der Verkalkung derselben bilden sich die Ansichten über die Verbrennung besonders aus. Mit einer wahren Verbrennung wurde diese Veränderung der Metalle schon früher verglichen. Bei Dioskorides und bei Plinius werden die Rückstände von der Einwirkung des Feuers auf Metalle mit demselben Namen bezeichnet, wie die Rückstände der Verbrennung von Holz und ähnlichen Stoffen, als σποδοί, cineres, Asche; und so werden auch noch bei den abendländischen Alchemisten, bis zu Libavius um 1600, die Metalloxyde cineres genannt; κεκαυμένος χαλκός, verbranntes Kupfer, wird das Kupferoxyd bei Dioskorides genannt, plumbum ustum und cinis plumbi usti bei Plinius das Bleioxyd. Aehnlich, wie die Alten die Entstehung der Metalloxyde mit der Verbrennung von Holz u. a. verglichen, verglichen sie die Araber, wie es scheint, und sicher die Abendländer, mit der Darstellung des gebrannten Kalks. Calces werden die Metalloxyde in

Erkenntniß d Analogie zwisch Verbrennung u Verkalkung.

den lateiniſchen Ueberſetzungen Geber's genannt, ohne daß wir jedoch wiſſen, ob auch in dem arabiſchen Originale ein ganz entſprechendes Wort gebraucht iſt, und bei den abendländiſchen Chemikern iſt ſeit dem 13. Jahrhunderte dieſe Bezeichnung die allgemein gebräuchliche.

Auf was beruht nun der Uebergang eines Metalls in Kalk? Dieſe Frage beantworten die Naturforſcher während zweitauſend Jahren: darauf, daß das Metall etwas verliert, indem es in Kalk ſich verwandelt.

ältere Vorſtellungen über die Verkalkung.

Schon Plato ſpricht ſich um 400 vor Chr. dahin aus, daß ſich der Roſt bilde, indem ſich Erdiges aus dem Eiſen abſondere; er ſchon ſcheint die Verkalkung als auf einer Zerlegung des Metalls beruhend betrachtet zu haben. — Beſtimmter giebt Geber in ſeiner Summa perfectionis magisterii an, daß die Calcination auf einer Trennung eines feuchten Beſtandtheils und namentlich des ſchwefligen Princips beruhe. Er ſagt hier: Calcinatio est per ignem pulverisatio, ex privatione humiditatis partes consolidantis. — — Una intentio, quare metalla calcinantur, est, ut sulphureitas adustiva deleatur. Per ignem enim comburitur omnis res, in qua est sulphureitas adustiva. In Bezug auf die Oxydation des Queckſilbers, welches nicht zu den Metallen gerechnet wurde, bedient ſich Geber nicht des Ausdruckes Calcination, ſondern er ſpricht von der Coagulation des Queckſilbers; dieſe beruht nach ihm gleichfalls darauf, daß ſich etwas aus dem Queckſilber abſcheidet, und zwar auch wieder Feuchtigkeit; deshalb muß jener Körper in einem offenen Kolben längerer Hitze ausgeſetzt werden, wenn er coagulirt werden ſoll. Coagulatio est rei liquorosae ad solidam substantiam, per humidi privationem, reductio. — — Habet argentum vivum humiditatem sibi multum unitam, quam ab illo separari non est possibile, nisi per ignis cautam violentiam. — — Coagulatur ex diuturna retentione in igne, cum vase vitreo, cujus collum sit multae longitudinis et in ventre figuram ampullae habeat, cum continua colli ejus apertione, ut postea possit humiditas ejus evanescere. — Ebenſo ſuchte Albertus Magnus den Grund der theilweiſen Verkalkung des Meſſings bei der Bereitung deſſelben darin, daß ſich etwas davon verflüchtige, und eine Decke von geſchmolzenem Glaſe auf dem Metalle wirkt ſeiner Meinung nach die Verkalkung abhaltend, nicht weil ſie den Zutritt eines Stoffes abwehrt, ſondern weil ſie die Verflüchtigung hindert. In ſeiner Schrift de rebus metallicis ſagt er: Ligatur (das Meſſing wird bei dem Schmelzen im metalliſchen

Geber's Anſichten.

Alb. Magnus' Anſichten.

ıſtande erhalten) per oleum vitri; tolluntur enim fragmenta vitri, Theoretiſche Vorſtellungen über Verkalkung.
t convertuntur in pulverem, et spargitur (pulvis) in testam super s, postquam immissa est calaminaris (der Galmei); et tunc vitrum rojectum enatat super aes, et non sinit evaporare lapidem et lapis virtutem, sed reflectit vaporem lapidis in aes, et sic diu et fortir purgatur aes. —

So auch betrachtete Paracelſus den Vorgang der Verkalkung, Paracelſus' Anſichten.
ß er auf einem Weggehen der ſchwefligen Theile beruhe, und da er das weflige Princip in den Metallen mit der Seele, das feuerbeſtändige in ihn (das Salz) mit dem Körper vergleicht, ſo nannte er auch die Kalke die ichname der Metalle, todte Metalle. Von dieſem Gleichniſſe kommt der ıdruck Wiederlebendigmachen (revivifier bei den Franzoſen noch zu mery's Zeit und ſpäter) für das Reduciren eines Metallkalkes *). nter demſelben Bilde ſuchte Cardanus **) den Unterſchied zwiſchen Cardanus' Anſichten.
letall und Kalk zu erläutern. — Agricola drückt ſich weniger in Agricola's Anſichten.
ildern aus, und meint ganz nüchtern (an Geber's Anſicht erinnernd), ß die Calcination der Metalle auf der Verjagung der in ihnen enthalnen Feuchtigkeit beruhe. In ſeiner Schrift de ortu et causis subterraneorum ſagt er: Causam indagare convenit, ob quam reliqua metalla omnia, auro excepto, comburantur, atque unum altero citius. ırum quidem terram habet minimam atque purissimam, et optime ommistam cum aqua. Unde fit, ut illius terra arceat et contineat umorem, ne eum exspiret; contra humor tueatur et defendat teram, ne accendatur. Ideo non comburitur, et quaecunque ad alia metalla adjecta comburunt ea, purgant aurum. Reliquis autem metallis quia terra est multa et minus pura, minusque bona temperatio, circo ipsa ignis violentia intereunt. Nam cum terra flammis accensa erit, humorem exhalant. Humor enim non potest ab igni defen-

*) Das Wort Reduciren für Metalliſiren iſt ſeit Paracelſus in häufigerem Gebrauche; dieſer ſtellt es manchmal noch, zur Erläuterung, mit Reviviſiciren zuſammen.

**) Hieronymus Cardanus, geboren 1501 zu Parma, geſtorben 1576, Polyhiſtor, machte ſich hauptſächlich als Arzt und als Mathematiker bekannt; als letzterer hat er weſentliche Verdienſte für die Ausbildung der Wiſſenſchaft. Seine Anſichten, ſo weit ſie auf Phyſik und Chemie Bezug haben, entwickelte er beſonders in ſeinen Werken: de rerum subtilitate und de rerum varietate.

dere terram, ut non incendatur, nec incensam restinguere, ut non cremetur; neque contra terra continere humorem, ut eum non exspirent. — Ebenſo ſchreibt Libavius in ſeiner Alchymia gleichfalls die Verkalkung auf Rechnung eines Verluſtes des Metalls an Feuchtigkeit: Metalla, praesertim imperfecta, calcinantur reverberanturque fortiter, donec fusionem vitrariam accipiant, humiditate nimirum tenaci ut plurimum absumpta.

Libavius' Anſichten.

An dem Ende des 16. und in der erſten Hälfte des 17. Jahrhunderts iſt die allgemeine Meinung die, daß der in dem Metall enthaltene Schwefel bei der Verkalkung durch das Feuer ausgetrieben werde. Der Gehalt an Schwefel wird als die Urſache der Verbrennlichkeit der Metalle betrachtet. Man fragte ſich aber auch, welches denn die Urſache der Verbrennlichkeit des Schwefels ſei, und damit rückte man der Annahme eines nicht darſtellbaren, in allen verbrennlichen Körpern enthaltenen und ihre Verbrennlichkeit bedingenden Princips viel näher.

Anſichten über Zuſammenſetzung des Schwefels.

Daß ſchon die Alten ſich den Schwefel als etwas Zuſammengeſetztes, viel Feuer Enthaltendes, dachten, geht aus der Seite 102 angeführten Stelle des Plinius hervor. Geber zuerſt — wenn man anders ſich auf die lateiniſchen Ueberſetzungen ſeiner Schriften verlaſſen kann — ſpricht aus, daß in dem Schwefel und ſeines Gleichen ein verbrennlicher, fettiger Beſtandtheil ſei. In ſeiner Summa perfectionis magisterii lieſt man: Sulphur et suum compar pinguedo sunt terrae; cujus experientia manifestam probationem elicias per illius inflammationem. Non enim inflammatur, nisi quod oleaginosum est, id est pingue. Sulphur itaque et suum compar causam corruptionis (per ignem) habent, scilicet inflammabilem substantiam et terream foetulentiam. Alſo alles Verbrennliche habe einen fettigen Grundſtoff der Verbrennlichkeit. Dieſe Anſchauungsweiſe kommt indeß lange Zeit viel weniger vor, als die, wonach der Schwefel ſelbſt als Princip der Verbrennlichkeit betrachtet wird. Erſt um die Mitte des 17. Jahrhunderts bezeichnen wieder einige Chemiker den Grundſtoff der Verbrennlichkeit als Oel oder Fett; erſt zu dieſer Zeit äußern ſich auch mehrere Chemiker wieder einmal über die Zuſammenſetzung des gemeinen Schwefels, während viele andere dieſen Körper noch immer als mit dem elementaren Schwefel ſehr nahe übereinkommend betrachten. Sylvius de le Boë hielt es um 1670 für eine ausgemachte Sache, der Schwefel beſtehe aus Säure und Fett; er ſagt in

Sylvius de le Boë's Anſicht.

tem Werke Praxeos medicae idea nova: Sulphur omne oleo impri- Ansicht de
s constare et acido spiritu, tam notum est Chymicis, ut ulteriori über die Zu
laratione non videatur indigere. Den verbrennlichen Beſtandtheil Schwefels.
Schwefels bezeichnet er alſo hier als Oel, als den andern Beſtand-
l betrachtet er das, was nach dem Abgange des Oels bei der Ver-
mung zurückbleibt, die Säure; der ölige Beſtandtheil wird nach ihm
der Verbrennung abgeſchieden. Sylvius faßt, wie Geber, unter
Bezeichnung Oel alles in den Körpern Enthaltene zuſammen, was
rennlich iſt; ſchon 1659 ſprach er in ſeiner Disputatio de alimento
a fermentatione in ventriculo aus: Duplex observatur mistorum
culum, primarium quidem et potentius, sal (das Feuerbeſtändige),
ndarium vero et imbecillius, oleum (das Verbrennliche); illius
frangit aqua, hujus immutat et destruit ignis. Das Feuer
achtete er als nur dann auf die Sinne wirkend, wenn es (bei der
rbrennung) mit dem Träger der Verbrennlichkeit, dem oleum oder
ulum ignis, vereinigt iſt; in dem erſt genannten Werke ſagt er:
is, quantum ego saltem potui hactenus observare, nullum producit
nostro sensu calorem, nisi quando in oleo, quod ejus pabulum
go dicitur (quo jure, jam non inquiram), existit et subsistit. —
yle gelang es, aus Schwefelſäure durch Deſtillation mit Terpenthinöl Boyle's Ansic
hwefel darzuſtellen; doch ließ er es unentſchieden, ob der Schwefel durch
Verbindung der Säure mit verbrennlichem Stoffe entſtanden ſei, oder
er ſchon als Beſtandtheil in der Säure exiſtirt habe. Er äußert ſich
über in ſeinem Chemista scepticus (1661): Cum olei vitrioli et olei
ebinthini mixturam in parva retorta vitrea distillassem, obtinebam
abilem certae alicujus substantiae quantitatem, quae, circa retor-
collum haerens, seipsam sulphur prodebat, non modo forti admo-
n odore sulphureo, similique colore, sed et eo, quod, carbonibus
osita, protenus accendebatur, et communis sulphuris ad instar
bat. — — Ab hoc experimento deducere possim vel harum pro-
itionum alteram, vel utramque; verum sulphur posse confici ex
rum ejusmodi substantiarum, quas Chymici pro elementaribus
ent, quarumque neutra seorsim tale corpus in se continebat,
junctione; vel, oleum vitrioli, licet destillatus sit liquor, parsque
eatur salini principii et concreti illius, quod eum suppeditat,
se tamen corpus esse adeo compositum, ut, praeter salinam ejus

unkel's Anſicht über die Zuſammenſetzung des Schwefels.

partem, sulphur contineat vulgari sulphuri simile. — Beſtimmt nimmt aber in dem Schwefel einen öligen Beſtandtheil als Urſache ſeiner Verbrennlichkeit Kunkel an, welcher in ſeinen »chymiſchen Anmerkungen, darinnen gehandelt wird von den Principiis chymicis« (1677) ſich äußert: »Da ich vom Sulphure communi geſchrieben, habe ich ihn für kein Principium (einfachen Körper) gehalten, aber doch ſtatuirt, er beſtände in einer Fettigkeit der Erden, welche ein Oleum combustibile ſei, und habe ſein Brennen daher bewieſen.«

ahme deſſelben ncips in allen erbrennlichen pern und den Metallen. — logiſtontheorie.

So bildete ſich die Anſicht aus, in dem Schwefel ſei ein fettiger Beſtandtheil als Urſache der Verbrennlichkeit; daneben beſtand noch die Meinung, ein Gehalt an Schwefel ſelbſt ſei die Urſache der Verbrennlichkeit der Metalle. Dieſe griff Kunkel in dem ebengenannten Werke mit Nachdruck an, und ſuchte den Satz zu widerlegen, welchen um 1670 die meiſten Chemiker für wahr hielten: ubi ignis et calor, ibi sulphur. (Wie ſchon Paracelſus in ſeinem Tractat von natürlichen Dingen behauptet hatte: »was da brennt, iſt sulphur«, ſagte auch noch N. Lemery 1675 in ſeinem Cours de chymie ganz beſtimmt: le soulfre est le seul principe, qui s'enflâme.) Vorzüglich aber waren es Becher und nach ihm Stahl, die es zur Anerkennung zu bringen wußten, daß keineswegs in den Metallen gemeiner Schwefel der die Verbrennlichkeit bedingende Beſtandtheil ſei, und welche dagegen zu beweiſen ſuchten, ein und daſſelbe, für ſich nicht darſtellbare, Princip ſei in dem Schwefel, den Metallen und allen verbrennlichen Körpern enthalten, und ſeine Abſonderung gehe in der Verbrennung vor ſich.

r's Anſichten Verbrennung Verkalkung.

In ſeiner Physica subterranea (1669) ſtellt Becher in Bezug auf die Verbrennung folgende Grundſätze auf. Die Verbrennung iſt eine Zerſtörung, eine Auflöſung des verbrennlichen Körpers in ſeine Beſtandtheile; das drückt er ſo aus: Manifeste liquet, nihil posse ardere, quod non summe raribile (zertheilbar) sit, et omne, quod ardet, rarescere (ſich zertheile) et in atomos resolvi. Ein einfacher Körper, der keiner Zerlegung fähig iſt, kann ſomit nicht brennen. Quodcunque non potest rarefieri, id etiam non potest flagrare. Die Feuererſcheinung beruht auf der bei dieſer Auflöſung ſtatthabenden Zertheilung und Verdünnung des verbrennlichen Körpers: concludimus, causam ignificationis seu incensionis omne id esse, quod rarefacit summeque attenuat. Jeder Körper, welcher

verbrennlich iſt, muß aber in ſich eine Urſache der Verbrennlichkeit haben; ignem sustinens corpus, animam quoque ignis patientem habebit. Becher's Anſi über Verbrenn und Verkalku

Dieſe Urſache ſucht er in dem Gehalte an einem beſtimmten Principe, welches er als fettige Erde, terra pinguis, bezeichnet; ſie iſt aber nicht gemeiner Schwefel, ſondern nur ein Beſtandtheil auch von dieſem: a sulphure in eo differt (terra pinguis), quod hoc mixtum et decompositum sit, constans ex sale acido, et nostra hac secunda (pingui) terra. Dieſe Erde muß auch in den mineraliſchen Subſtanzen enthalten ſein, wofern dieſe brennbar ſind: cum in omnibus animalibus et vegetabilibus pinguetudinem inveniamus, quam Neoterici nostri oleum vocant: quis dubitet, et eam fossilibus inesse, cum aliqua ardere, flagrare, in cineres redigi, ipsa etiam metalla in flammas redigi et comburi posse constet. Die Verkalkung der Metalle beruht auf dem Austreiben dieſer terra pinguis durch Feuer: Ignis omnia dissolvit et disunit, quae ex heterogeneis partibus constant. — — In metallis pars volatilior ab igne expellitur; der Gebrauch von Flüſſen beruht nach Becher darauf, daß dann die ſchwefligen Theile verhindert werden, wegzugehen; ganz ſo, wie es ſich ſchon Albertus Magnus (Seite 104 f.) vorgeſtellt hatte. Neben der terra pinguis, deren Annahme die verbeſſerte Hypotheſe vom Schwefel der Früheren iſt, betrachtet Becher noch eine terra lapidea und eine terra mercurialis, den früheren Begriffen von Salz und Queckſilber entſprechend, als Beſtandtheile der Metalle (vergl. Theil II., Seite 277), und wie Paracelſus (Seite 105 in dieſem Theile) verglich auch Becher die eine von dieſen mit dem Leibe, die andere mit der Seele; nur lebendige (reguliniſche) Metalle können ſich verkalken und ſind brennbar; sequitur, priorem terram (lapideam) ut corpus, hanc vero posteriorem (pinguem) ut animam se habere, et proinde talis constitutionis esse debere, ut priori associari queat, nempe ignem sustinere.

Nach Becher beſtehen alle Metalle aus den genannten drei Erden, für welche er manchmal noch geradezu die Bezeichnungen der Früheren braucht; ſeine Angaben darüber erinnern ſehr an Geber's oben (S. 97 f.) mitgetheilte Anſichten. Becher urtheilt z. B. über die Zuſammenſetzung des Eiſens: ejus mixtum essentialiter intrant multae partes terrae rubrae stipticae, unctuosum in ferro quidem fortis est, sed pauca quantitate, nec humidi metallici sufficiens quantitas; oder kurz: Ferrum constat ex multo sale, paulo sulphure et pauciori mercurio. Ebenſo ſind die Unter- Becher's Anſi über die Zuſa menſetzung d Metalle.

Becher's Ansichten über die Zusammensetzung der Metalle.

schiede in der Zusammensetzung der anderen Metalle: Cuprum terram habet dilutiorem, magis rubram; — — aurum terram habet rubram fixissimam et purissimam, unitam substantiae mercuriali purissimae, mediante sulphure penetrante; — — argentum componitur ex multa terra alba (sale), pauco unctuoso (sulphure) et pauciori humido (mercurio); — — stannum multum terrae calcis habet, paucissimum mercurii, sulphur impurum et imperfectum; — — plumbum magnam mercurii quantitatem, modicum sulphuris, paucissimum terrae seu salis habet. —

Ansichten über die Entstehung der Metalle.

Auf diese Ansichten gestützt, spricht sich auch Becher dafür aus, daß die Metalle in der Erde sich noch stets erzeugen, und im I. Supplement zu seiner Physica subterranea handelt er hierüber weitläufig. Er sagt hier, er wisse wohl, daß Einige behaupten, die Metalle seien von Anfang der Welt an, und eine Zusammensetzung und fortwährende Bildung derselben sei nicht anzunehmen; auch der heilige Augustin sei dieser Meinung. Aber diese irren sämmtlich; denn alle Körper unter dem Monde (omne corpus sublunare) seien gemischt, und was gemischt sei, müsse durch Zusammentreten seiner Bestandtheile sich fortwährend bilden können; also auch die Metalle. Auch werde diese Schlußfolgerung durch die Erfahrung gerechtfertigt; schon Plinius sage (vergl. S. 97), in Elba gigni ferri metallum, und Strabo berichte noch viel bestimmter, dort wachse das herausgeförderte Eisen wieder nach. Ebenso erzähle Albertus Magnus, in Sclavonien decke man die armen Gänge dreißig Jahre lang zu, damit die Metalle darin reifer und besser werden. Auch schreibe Agricola von dem Eisen, welches man aus Wiesen grabe (Rasen-Eisenstein), es brauche 10 Jahre zu seiner Reifwerdung und Zeitigung. (Diese Ansicht über die allmälige Entstehung der Metalle war zu Becher's Zeit ziemlich allgemein; selbst Boyle konnte sich darüber nicht hinaussetzen, und Tachenius führt in der antiquissimae Hippocraticae medicinae clavis gleichfalls die Eisenwerke zu Elba als Beweis dafür an.)

Becher gab seine Ansichten über die Zusammensetzung der Metalle und die Erklärungen über die Ursache ihrer Verbrennlichkeit mehr in allgemeinen Umrissen, als daß er sie in den Specialitäten aller einzelnen Processe durchgeführt hätte. Oefters spricht er den Wunsch aus, es möge ihm ein Nachfolger werden, welcher seine Theorie vervollkommne; und um hierzu

Anlaß zu geben, ſtellte er manche Behauptung beſtimmt auf, welche er vielleicht noch zurückgehalten und mit directeren Beweiſen zu unterſtützen geſucht hätte, wenn ihm ein ruhigeres Leben und eine ungeſtörtere Beſchäftigung mit der Wiſſenſchaft vergönnt geweſen wäre. Clare heic loci scribo, ſagt er einmal bei einer ſolchen Gelegenheit in der Physica subterranea, quoniam ab improbis Sophistis et Philosophicidis persecundus, vix per horam vitae tutus sum, optaremque, ut aliqui ea ad finem perducerent, quorum ego heic loci posui fundamentum. Sein Wunſch ging in Erfüllung, indem Stahl die von Becher geäußerten theoretiſchen Anſichten weiter fortbildete. Gleich bei ſeinem erſten literariſchen Auftreten zeigt ſich Stahl als Anhänger der Becher'ſchen Lehre; ſeine Zymotechnia fundamentalis, seu fermentationis theoria generalis, qua nobilissimae hujus artis causae et effectus eruuntur, simulque experimentum novum sulphur rerum arte producendi et alia utilia experimenta atque observata inseruntur, welche 1697 erſchien, enthält ſchon ſeine Zuſtimmung zu Becher's Anſicht, daß der Schwefel denſelben verbrennlichen Stoff (Becher's terra pinguis) enthalte, wie die Metalle, und daß die Schwefelſäure der andere Beſtandtheil des Schwefels ſei, gerade wie der Metallkalk der andere Beſtandtheil eines Metalls. Das angekündigte experimentum novum ſollte hierfür den Beweis liefern, indem nach ihm eine Reduction der Schwefelſäure zu Schwefel auf demſelben Wege bewerkſtelligt wird, auf welchem die der Metalle vor ſich geht; durch Erhitzung mit Kohle. Zu dieſem Ende wurde die Schwefelſäure erſt an Alkali gebunden, dann mit Kohle erhitzt, wo ſich jetzt neu gebildeter Schwefel aus der Schwefelleber durch Säuren ausſcheiden laſſe. Seine Anſichten über die Zuſammenſetzung der Metalle und die Verbrennung entwickelte Stahl 1702 weitläufiger, wo er Becher's Physica subterranea neu herausgab; er beklagt hier, daß dies Werk ſo wenig Anerkennung gefunden habe, und ſucht ihm dieſe beſonders durch ſein beigefügtes Specimen Becherianum zu erwirken. Stahl ſagt in dem letztern nochmals beſtimmt, daß die verkalkbaren Metalle aus einer beſondern brennbaren Subſtanz und Metallkalk zuſammengeſetzt ſind: Ignobilia metalla continent substantiam inflammabilem, quae nudo igne aperto in auras abiens, metallum in cinerem fatiscens relinquit. Reduction der Metallkalke iſt Vereinigung mit dieſer brennbaren Subſtanz: Metallis ita combustis non licet in metallicam suam faciem reverti per quodcunque aliud experimentum vel additamentum, nisi quod materiam

Stahl's Anſichten über Verbrennung und Verkalkung

talem inflammabilem illis iterum communicare atque insinuare possit.

Erklärung des Begriffs des Phlogiston durch Stahl.

Jene brennbare Subſtanz, welche man bisher bald als sulphur oder sulphureitas, bald als oleum oder pinguetudo oder terra pinguis unterſchieden hatte, und welche nach Stahl nicht Feuer ſelbſt, ſondern nur die Bedingung der Entſtehung des Feuers iſt, nannte er Phlogiſton: Ad substantiam ipsam mixti, ut ingrediens, ut materiale principium et pars totius compositi constitutiva, concurrit materia et principium ignis, non ipse ignis. Ego Phlogiston appellare coepi, nempe primum ignescibile et inflammabile, directe atque eminenter ad calorem suscipiendum habile principium; nempe si in mixto aliquo cum aliis principiis concurrat. An einer andern Stelle definirt er das Phlogiſton als materiale et corporeum principium, quod solo citatissimo motu ignis fiat. Es iſt die Subſtanz, durch deren Abſcheidung die Metalle zu Kalken werden; solo urendi actu, in libero aëre, substantia haec e mineralibus et pluribus metallis ita absumitur, ut tota prior compages in cineris speciem dilabatur; id quod manifestum est in plumbo, stanno, cupro, ferro etc., quae singula, levi ustione continuata, ita in cineres abeunt, dum portio haec, de qua nobis hucusque sermo est, igneo motu in auras exhalat. Als Phlogiſton bezeichnet alſo Stahl das Princip des Brennbarſeins, nicht ganz dem Begriffe des griechiſchen Wortes entſprechend, welches Verbranntes bezeichnet und nicht Brennbares, was die Chemiker jener Zeit darunter verſtanden. Dieſer Ausdruck iſt indeß von ihm nicht zuerſt gebraucht, ſondern nur ſchärfer definirt und allgemeiner eingeführt worden. Denn ich finde in Boyle's ſchon 1661, alſo lange vor Stahl, gedrucktem Chemista scepticus folgende Citation aus Sennert's Schriften: Ubicunque pluribus eaedem affectiones et qualitates insunt, per commune quoddam principium insint, necesse est. At colores, odores, sapores, esse φλογιστόν (brennbar ſein), et similia alia, mineralibus, metallis, plantis, animalibus insunt. Aber ſo wenig kam dieſe Bezeichnung in Aufnahme, daß Stahl ſie als eine neue vorſchlagen und einführen mußte. — Seine Verbrennungstheorie und ſeine Anſichten über die Metalle entwickelte Stahl ſpäter, außer in ſeinen Vorleſungen, die dann auch als Lehrbücher erſchienen, hauptſächlich in ſeinen „zufälligen Gedanken und nützlichen Bedenken über den Streit von dem ſogenannten Sulphure“ (1718). Nach einer Einleitung, welche die Ausbildung der Scheidekunſt durch die ihm vorhergehenden Chemiker zum Gegenſtande hat, und nach einer gebührenden

Einführung d. Begriffs Phlogiston.

Anerkennung der Verdienste Becher's, geht Stahl in dieser Schrift zu dem Beweis über, daß eine Menge der wichtigsten chemischen Fragen nicht beachtet, eine Menge der nothwendigsten Erklärungen von den Chemikern seiner Zeit nicht gegeben würden. Er führt zahlreiche Beispiele auf, besonders aber verweilt er dabei, daß die Verbrennung und Verkalkung schlecht erklärt werden. »Wer hat von diesem Ereignisse« (dem Verkalken der Metalle) »nur einige scheinbare wahre Ursache angemerkt?« fragt Stahl. »Es ist zwar von dem verbrennlichen Schwefel der Metalle vieles Reden, indeß haben geübte Chymici das größeste Recht, sich über solche wortgelehrte Dichter zu beschweren, daß sie mit ihrem Schwefel durch alles, was sie nicht verstehen, hindurchfahren. —— Diese prophezeien alle, doch unwissend und ohne rechten Verstand, welcher wohl darin zu finden wäre, nicht daß der Schwefel, aber wohl in dem Schwefel, eben dasselbige brennende Grundwesen sei, was auch in den Metallen, ja allen verbrennlichen Dingen, das wahre eigentliche und specifique brennliche Hauptwesen ausmachet.« Dieses Grundwesen, die Bedingung der Verbrennlichkeit, ist in allen brennbaren Substanzen dasselbe: »es ist vor die Augen zu legen, daß sowohl in dem Fett, da man die Schuhe mit schmieret, als in dem Schwefel aus den Bergwerken und allen verbrennlichen halben und ganzen Metallen in der That einerlei und eben dasselbige Wesen sei, was die Verbrennlichkeit eigentlichst giebt und machet.« In Bezug auf die Benennung dieses Grundwesens sagt er hier: »Es ist meines Erachtens das vernunftgemäßeste, wenn man es von seinen allgemeinen Wirkungen benennt. Und dieserwegen habe ich es mit dem griechischen Namen Phlogiston, zu deutsch brennlich, beleget.« Bei einigen Substanzen wird bei der Verbrennung dieses Phlogiston ganz als Feuer abgeschieden, bei anderen nur theilweise als Feuer, theilweise in seiner eigenthümlichen Form, als Ruß, welchen Stahl als das möglichst rein darzustellende Phlogiston ansieht. Von dem aus der Verbrennung des Terpentinöls dargestellten Ruß sagt er z. B.: »es ergiebt sich von selbsten, daß er das wahre Principium, sowohl der Fettigkeit, als der Brennlichkeit gewesen«, denn an der Luft angezündet, verbrenne er ohne allen Rückstand. Die Identität des Brennbaren in den Metallen und den Vegetabilien sucht er nun besonders nachzuweisen, sodann, daß das Phlogiston etwas ganz Anderes sei, als der gemeine Schwefel (seine Hauptgründe dafür habe ich Seite 75 mitgetheilt), und endlich weitläufig, wie der Schwefel selbst zusammengesetzt sei.

Stahl's Anſichten über die Entſtehung der Metalle.

Was die Entſtehung der Metalle angeht, welche wir hier noch einmal berühren wollen, ſo weicht Stahl von Becher ab. Dieſer hatte noch fortdauernde allmälige Bildung derſelben und ihrer Erze angenommen (vergl. S. 110); Stahl hingegen ſpricht in ſeiner Schrift von dem sulphure aus, weit wahrſcheinlicher ſei es, »daß die ganghaftig befindlichen Erze, ſtracks von Anfang, in die allerweiſeſte Eintheilung, Befeſtigung und Auszierung der Erde mit eingelegt und eingeſchaffen worden«. Er verſpottet Diejenigen, welche glauben, die unedlen Metalle würden mit der Zeit beſſer, reifer, garer, den edlen Metallen ähnlicher; er verweiſet ſie auf die Bergwerke, aus denen man ſeit Jahrtauſenden unedles Metall entnehme, ohne daß das, was man jetzt gewinne, edler oder von der Zeit garer gekocht ſei, als das früher geförderte. »Die britanniſchen Cassiterides ſind nun über 2000 Jahre bekannt, und iſt doch die Küche ſo übel beſtellt, daß man ſich jeden Gedanken vergehen läſſet, daß das Zinn einmal ausgekocht ſein möchte. Es iſt eine eigene Art Windeier« (die unedlen Metalle), »ſie wollen nicht hart werden.«

Aufnahme der Phlogiſtontheorie.

Wir haben eben die Grundzüge der Phlogiſtontheorie dargeſtellt, wie ſie Stahl entwickelte und welche ſeine Schüler bald weiter ausarbeiteten. Neben Neumann, Pott, Eller und Marggraf, welche als die vorzüglichſten Repräſentanten dieſer Theorie in Deutſchland ſchon im I. Theil beſprochen wurden, iſt Juncker *) hier noch hervorzuheben, deſſen Conspectus chemiae theoretico-practicae in forma Tabularum repraesentatus, in quibus physica, praesertim subterranea (d. i. mineraliſche oder unorganiſche Chemie) et corporum naturalium principia, habitus inter se, proprietates, vires et usus ——e dogmatibus Becheri et Stahlii potissimum explicantur (zuerſt 1730) eine der vorzüglichſten Autoritäten für die Phlogiſtontheorie abgab. In Frankreich findet man bald nach 1700 Stahl's Anſichten gekannt und benutzt, aber dadurch verändert, daß man ſtatt der von ihm gegebenen Namen die älteren braucht, und Stahl's Lehren ausſpricht, als ob ſie eine unmittelbare Folge der früheren Meinungen ſeien. So nennt Homberg den brennbaren Beſtandtheil der Metalle hartnäckig immer noch Schwefel, ob er gleich weiß, daß er von dem gemei-

*) Johann Juncker, 1683 zu Lehndorf in Heſſen geboren, ſtarb 1759 als Profeſſor der Arzneiwiſſenſchaft zu Halle.

am Schwefel verſchieden iſt, und er braucht lieber in einer Abhandlung von 1703 den Ausdruck soufre du soufre commun, als daß er ſich dazu bequemt, die Bezeichnung Phlogiſton anzunehmen; noch 1710 bezeichnete er das Princip der Verbrennlichkeit als Schwefel, und ſuchte zu beweiſen, in den verbrennlichen Mineralien und in den vegetabiliſchen Subſtanzen ſei Schwefel von einerlei Art enthalten. Ebenſo drückt St. F. Geoffroy noch 1718 denſelben Begriff durch soufre principe oder principe huileux aus, an die früheren unklaren Bezeichnungen sulphur und oleum ſich lieber anſchließend, als an Stahl's Phlogiſton, und erſt Macquer ließ hier Stahl's Verdienſten die gehörige Anerkennung zu Theil werden. Gehen wir indeß von den Chemikern, welche die phlogiſtiſche Theorie benutzten, ohne ſich als Anhänger Stahl's zu bekennen, zu denen über, deren Nichtübereinſtimmung mit des Letztern Lehre offen vorliegt. Wir wollen hier zuerſt die abweichenden Anſichten derjenigen Forſcher kurz angeben, welche ohne reformirende Wirkung geblieben ſind, und dann genauer erörtern, welche Arbeiten zu dem Umſturze der Phlogiſtontheorie hinführten.

Aufnahme der Phlogiſtontheorie

Unter Stahl's Zeitgenoſſen ſind Fr. Hoffmann und Boerhave die bedeutendſten Autoritäten, welche ſich gegen des Erſtern Theorie ausgeſprochen haben. Hoffmann ſtimmte in einzelnen Stücken mit der Lehre vom Phlogiſton überein, und nahm ſelbſt letztere Bezeichnung für den Beſtandtheil der Körper, welcher ihre Verbrennlichkeit bedinge, an; den Schwefel z. B. betrachtete er als zuſammengeſetzt aus Säure und Phlogiſton, welches letztere in den Fetten und ätheriſchen Oelen am reichlichſten enthalten ſei: acidum, si accenditur sulphur et ejus vapor colligitur, ad oculum sisti potest; substantia vero illa altera phlogista ejus solutione in oleo tam expresso, quam destillato, se sensibus offert, ſagt er in der Sammlung ſeiner Observationum physico-chymicarum selectiorum (1722). Aber in den Metallen nahm er kein Phlogiſton an, er glaubte nicht, daß die Verkalkung auf einem Verluſte des Metalls an einem Beſtandtheil beruhe, ſondern er hielt es für wahrſcheinlicher, daß Verkalkung die Verbindung des Metalls mit einem Stoffe ſei, den er als Schwefelſäure bezeichnete. Bei dem Röſten der (ſchwefelhaltigen) Erze bleibe das Metall verkalkt zurück, und zwar weil es Schwefelſäure aufgenommen habe, welche in dem Schwefel enthalten geweſen ſei, deſſen Phlogiſton bei der Verkalkung ſich ausgeſchieden habe. Jede Verkalkung beruhe auf der Aufnahme ſolcher Schwefel-

Abweichende Anſichten anderer Chemiker. Fr. Hoffmann's

Hoffmann's Anſichten über die Verkalkung.

ſäure, und Reduction ſei Entziehung dieſer Säure, welche mit Metall verbunden den Kalk bilde, nicht Zuführung eines Stoffes, welcher mit Kalk verbunden das Metall bilde (welches letztere Stahl's Meinung war). In dem Abſchnitt des eben angeführten Werks, wo er ſeine experimenta circa mirabilem carbonum virtutem beſpricht, drückt er ſich hierüber folgendermaßen aus: In metallurgicis laboribus res notatu digna est, quod minerae joviales, item ferreae, cupreae et plumbeae, calces quoque antimoniales, item scoriae et vitra metallorum, non in purum metallum vel minerale suum liquari possint, nisi carbones immediate accedant et misceantur, ac demum subministrato aperto igne fundantur. Utrum hac ratione, quae nonnullorum est sententia, quippiam istius, quod in carbonibus latet, phlogisti, in ipsam metallicam mixtionem simul transeat, et id, quod igne vel additione aliarum rerum in calcinatione absumtum est, restituat, — an potius tantum hoc modo separetur illud, quod eorum fluxilitatem impedit, res non tam clara atque evidens est, quin accuratiorem adhuc mereatur inquisitionem. — Nos rem ita explicavimus: inhaerescit mineris metallicis sulphuris acidum, quia per leniorem praecedentem calcinationem pars oleosa et inflammabilis avolat; metallorum quoque ac mineralium calces ac vitra identidem acido, quod intime poros penetrat et particularum figuram et situm immutat, debentur; hoc acido sale, tanquam causa, sublato, reditus fit in pristinum corpus. Indicantur itaque ea, quae intime penetrant, et quae acidum absorbendi potentia pollent, quo spectant maxime carbones, qui in flammam redacti, corporibus reducendis non modo immediate ignem subministrant, sed et simul oleoso et rarefactivo alcalino volatili suo principio intimos poros, ubi acidum occultum est, ingrediuntur, illud absorbent, et sic metallum restituunt. — Dieſe Anſicht Hoffmann's fand indeß nicht viele Anhänger; abgeſehen von der Unzulänglichkeit ſeiner Beweisführung, daß in den Kalken eine ſolche Säure enthalten ſei, ſtand ſeine Erklärung der Stahl's weit an Klarheit und auch an Conſequenz nach, ſofern Stahl die Bildung der Säure aus Schwefel und der Kalke aus Metallen als analoge, Hoffmann aber als entgegengeſetzte betrachtete, da nach ihm ſich die Säure aus Schwefel durch Zerlegung des letztern, der Kalk aus Metall durch Verbindung des letztern bilden ſoll.

Boerhave's Anſichten.

Boerhave erkennt in ſeinen Elementis Chemiae (1732) die Stahl'ſche Theorie nicht an; er beginnt die Darſtellung der Lehre von der Ver-

Boerhaave's Ansichten über die Verbrennung und Verkalkung.

brennung damit, daß er sagt, bei diesem Gegenstande mehr als bei jedem andern müsse man sich vor der Speculation hüten und nur empirisch forschen, und namentlich jede Hypothese meiden. Oportebit abstinere quam severissime ab omni speculatione in sola mente nata, neque indulgere quam minimum ulli, utcunque plausibili figmento, nulli servire precario assumtae sententiae, nisi velimus per dubia nosmet incertos dare et praecipites. Die Vernachlässigung dieser Vorsicht habe zu großen Irrthümern in der Chemie und Physik geführt, und ebenso in der Medicin, wo Aerzte sich mit Fragen, die mit den Untersuchungen über Wärmeerzeugung in Zusammenhang stehen, beschäftigt hätten. — Auch Boerhave nimmt indeß in allen verbrennlichen Körpern einen besondern Bestandtheil an, der sie verbrennlich mache, und glaubt, daß die Verbrennung mit der Abscheidung dieses Bestandtheils verbunden sei, und daß das Zurückbleibende der andere, unverbrennliche Bestandtheil sei. Was in einem Körper verbrennlich ist, nennt er das pabulum ignis, in dem Schwefel oleum. Die Verbrennung des letztern zeigt auch nach Boerhave, daß dieser Körper aus einem sauren und einem brennbaren öligen Bestandtheil zusammengesetzt ist. Sulphuris oleosa, combustibilis pars dum in igne deflagrat, pars salina acidissima, oleo vitrioli simillima nascitur. Allein er scheint nicht die pabula ignis in den verschiedenen verbrennlichen Stoffen als einen einzigen besondern Körper anzusehen, und er spricht sich namentlich gegen die Ansicht über die Zusammensetzung der Metalle aus, nach welcher in ihnen Erde (Metallkalk) mit einem verbrennlichen Stoffe gemischt enthalten sei; er führt weitläufig den Beweis, daß aus den Metallen nichts dargestellt werden könne, was den Namen Erde verdiene; in einigen Metallen nimmt er hingegen Schwefel als Bestandtheil an, und in Bezug hierauf stellt er einmal, bei Gelegenheit der Verkalkung des Bleies, Fragen auf, welche an Stahl's Theorie erinnern. Im Allgemeinen betrachtet zwar Boerhave die Kalke als nicht wesentlich, sondern nur der Form nach, von den Metallen verschieden; deßhalb sagt er: Quam mire latere varia forma abscondente queunt metalla, quam facile inde iterum apparere, und fragt dann: an sulphurea quadam parte ablata, vitrescunt (sich verkalken) metalla in igne? Sic vitri stibiati confectio suadet, suadent alia. An, reddito sulphure hoc, metallica forma redit? Multa id docent, in plumbo praecipue. Doch spricht er sich nicht diese Fragen bestimmt bejahend aus, und lehnt ihre Aufstellung offenbar mehr an die alchemistische Ansicht vom Schwefel, als an die Stahl's

vom Phlogiſton an, wie denn ſeine Meinung über die Zuſammenſetzung der Metalle ſich überhaupt der der Alchemiſten nähert (vergl. S. 101). Was nach Boerhave bei der Verbrennung vor ſich geht, darauf werde ich weiter unten zurückkommen, wo ich über die verſchiedenen Anſichten, weßhalb Luftzutritt bei der Verbrennung nöthig iſt, zu berichten habe.

Solche Ausſprüche gegen Stahl's Lehre von der Zuſammenſetzung der Metalle und gegen ſeine Phlogiſtontheorie fanden damals keine Anhänger; alle bedeutenderen Chemiker während der erſten drei Viertel des 18. Jahrhunderts erkannten dieſe Theorie als wahr an, und unbeſtreitbar iſt für ſie, daß ſie einen großen Fortſchritt in der Fähigkeit, chemiſche Erſcheinungen unter allgemeineren Geſichtspunkten zu betrachten, in ſich ſchloß, daß ſie die damals am beſten ſtudirten Erſcheinungen ſehr genügend erklärte. Keine Verminderung ihrer Autorität bewirkten die Zweifel, welche ausgezeichnete Gelehrte aus anderen Zweigen der Naturforſchung gegen die Exiſtenz des Phlogiſtons ausſprachen. Der bedeutendſte unter dieſen iſt Buffon, welcher in dem zweiten Supplementbande zu ſeiner Histoire naturelle (1774) geradezu erklärte, das Phlogiſton exiſtire mehr in den Syſtemen der Chemiker, als in der Natur, es ſei keine einfache Subſtanz, ſondern eine Verbindung von Luft und Feuer, und die Begriffe, welche man über dieſes, ohne genügenden Grund angenommene, Princip aufſtelle, ſeien dunkel und unvollſtändig. Macquer, welcher damals in Frankreich der bedeutendſte Repräſentant der phlogiſtiſchen Theorie war, ließ dieſe Schmähung nicht ungeſtraft; Buffon iſt gemeint, wenn Macquer in ſeinem Wörterbuche (1778) — da, wo er über die Urſache der Kauſticität handelt, und im Allgemeinen den Grundſatz aufſtellt, die Exiſtenz einer Subſtanz laſſe ſich erweiſen, ohne daß man ſie zu iſoliren und in einer Flaſche eingeſchloſſen vorzuzeigen nöthig habe, und aus der bloßen Nichtdarſtellbarkeit dürfe auf die Nichtexiſtenz keinesweges geſchloſſen werden, — bemerkt, dieſe elende Art, das Daſein einer Subſtanz zu bezweifeln, ſei doch von einem gewiſſen Mann gebraucht worden, welcher ſich in große chemiſche Unterſuchungen mengen wolle, ohne von dieſer Wiſſenſchaft etwas zu verſtehen. Höflicher und ausführlicher antwortet dann Macquer noch an Buffon da, wo er die Lehre vom Phlogiſton ſelbſt auseinanderſetzt, und er ſucht hier die Annahme dieſer Subſtanz durch die ſchon von Stahl gegebenen Gründe zu rechtfertigen.

Buffon's Einwürfe gegen die Phlogiſtontheorie.

In großer Anzahl lagen indeß zu dieser Zeit schon Beobachtungen vor, Uebergang zu Sturze der Phlogistontheorie. Beobachtung Gewichtszunah bei der Verkalk
ren nachmalige Bestätigung, Erweiterung und richtige Deutung plötzlich
r Phlogistontheorie stürzte. Diese Beobachtungen gingen darauf, daß die
letalle bei ihrer Calcination schwerer werden, obgleich sie nach der phlo-
tischen Lehre dabei einen Bestandtheil, das Phlogiston, verlieren sollen;
lehrten zugleich den Einfluß kennen, welchen die Luft bei der Verkalkung
d Verbrennung ausübt. Gehen wir von diesen zahlreichen Beobachtun-
n zuerst diejenigen durch, welche die Thatsache der Gewichtszunahme bei
r Verkalkung außer Zweifel setzten, aber gar nicht oder unrichtig erklärten,
d betrachten wir nachher abgesondert diejenigen, welche mit der Auf-
dung der richtigen Erklärung in mehr oder weniger nahem Zusammen-
nge stehen.

Schon Geber scheint bemerkt zu haben, daß Blei und Zinn bei ihrer Geber.
rwandlung in Kalke schwerer werden; er drückt aber seine Wahrnehmung
r undeutlich aus. Er sagt in der Summa perfectionis magisterii von
n Blei, aus ihm lasse sich Silber gewinnen, und zeigt hiermit höchst-
rscheinlich seine Kenntniß an, daß das gewöhnliche Blei bei der Cupel-
tion, welche er vorzugsweise als artificium oder magisterium (Kunst- oder
Meisterstück) bezeichnet, etwas Silber giebt. Ex plumbo per nostrum ar-
ficium de facili argentum formamus, drückt er sich aus; non conser-
t proprium pondus in transmutatione, sed mutatur in novum pon-
s; und von dem Zinn sagt er: pondus acquirit in magisterio. —
päter wurde diese Gewichtszunahme wenig beachtet, bei den übrigen Che-
kern aus dem Zeitalter der Alchemie finden wir keine Angaben dar-
er; nur Paul Eck von Sulzbach, dessen Clavis philosophorum, dem Paul Ec.
datum der darin näher angegebenen Experimente zufolge, um 1490
sgearbeitet wurde, spricht hier bestimmt davon, daß die Metalle bei
r Verkalkung schwerer werden, und beschreibt seine über diesen Gegen-
nd an Quecksilber und Quecksilberamalgam, die er verkalkte, angestellten
ersuche.

Um so mehr Beobachtungen liegen aus dem 16. und 17. Jahrhun-
rt über diesen Gegenstand vor. Cardanus nach seiner Schrift: de re- Cardanus.
um subtilitate (1553), hatte die Gewichtszunahme bei der Verkalkung des
Zinnes wahrgenommen, und erklärte sie durch die Entweichung der himmli-
chen Wärme (der Feuermaterie, vergl. unten über das negative Gewicht
es Phlogistons), welche dem reguliniſchen Metalle sein Leben gegeben habe

Beobachtung der Gewichtszunahme bei Verkalkung. Scaliger.

(vergl. Seite 105). — Scaliger*) hingegen erklärte dieſelbe Beobachtung durch die Verzehrung der in dem Metall eingeſchloſſen geweſenen Lufttheilchen, wodurch der Kalk ſpecifiſch ſchwerer werden müſſe, weil er mit der Zunahme der abſoluten Schwere verwechſelte. Dieſe Erklärung finden wir ſpäter bei Kunkel und bei Stahl's Schülern wieder (vergl. unten Kunkel's und Juncker's Anſichten). Viele Beobachtungen über dieſen Gegenſtand wurden an dem Antimon gemacht; ſo bemerkte

Hamerus Poppius.

ſchon Hamerus Poppius, ein deutſcher Arzt, in ſeiner Basilica Antimonii, sive expositio naturae Antimonii (1618), daß das Gewicht deſſelben bei dem Verkalken mittelſt des Brennſpiegels eher zu- als abnimmt; licet copiosus fumus multum de antimonio dissipari arguat, tamen antimonii pondus post calcinationem auctum potius quam diminutum deprehenditur. — Ausführlicher beſprach dieſes Verhalten

Lefevre.

Lefèvre in ſeinem Traité de chymie (1660), und beſtimmte genauer die Gewichtszunahme, welche an dem Antimon in dem Focus eines Brennglaſes ſtattfindet, und die er ſich als auf der Fixirung von Lichtmaterie beruhend vorſtellte.

Tachenius.

— Tachenius ſtellte (1666) in ſeinem Hippocrates chemicus feſt, daß das Blei, wenn es zu Mennige gebrannt wird, um Ein Zehntel an Gewicht zunimmt, bei der Reduction aber das frühere Gewicht wieder zeigt, und ſchrieb dieſe Gewichtszunahme bei der Verkalkung auf Rechnung einer Säure, welche in der Holzflamme enthalten ſei und von dem Bleikalke abſorbirt

Duclos.

werde. — Der franzöſiſche Akademiker Duclos ſtellte 1667 Verſuche über die Zunahme des Gewichts an, welche das metalliſche Antimon in dem Focus eines Brennſpiegels zeigt; er fand den Kalk um Ein Zehntel ſchwerer als das angewandte Metall, und glaubte dieſe Erſcheinung durch die Annahme erklären zu können, der Kalk verbinde ſich mit ſchwefligen Theilchen, welche in der Luft enthalten ſeien.

Erklärung durch Annahme einer ponderablen Feuermaterie.

Die eben mitgetheilten Erklärungen blieben ohne weſentlichen Einfluß auf die theoretiſchen Anſichten, welche man ſpäter über das Phänomen der

*) Julius Cäſar Scaliger, ein bekannter Polyhiſtor des 16. Jahrhunderts, war 1484 zu Riva am Gardaſee geboren. Nachdem er in ſeinen früheren Jahren abwechſelnd in Kriegsdienſten geſtanden und zwiſchendurch mit Philoſophie und Medicin ſich beſchäftigt hatte, ließ er ſich 1532 zu Agen in Frankreich (Departement des Lot und der Garonne) nieder, wo er 1558 ſtarb. Gegen Cardanus ſchrieb er ſeine Exercitationes exotericas adversus Cardanum de subtilitate; von ſeinen Schriften ſchlägt ſonſt noch in die Chemie ein ſeine Doctrina vera Alchymiae atque artis metallicae.

Gewichtszunahme bei der Verkalkung hegte. Um die Mitte des 17ten Jahrhunderts macht sich eine andere Vorstellung dafür geltend, man betrachtet nämlich jene Erscheinung als auf dem Zutritt ponderabler Feuermaterie beruhend. Diese letztere Ansicht zählt so bedeutende Autoritäten zu ihren Anhängern, daß wir bei ihrer Betrachtung etwas weitläufiger verweilen müssen. Erklärung der Annahme einer ponderablen Feuermaterie.

Becher, welcher zuerst die phlogistische Vorstellung für die Verkalkung der Metalle gab, daß sie hierbei das allgemeine Princip des Brennbarseins verlieren, ließ sich in dieser seiner Ansicht nicht irre machen durch die ihm wohlbekannte Thatsache, daß die Metalle bei der Verkalkung, wo sie einen solchen Verlust erleiden sollen, doch nicht leichter werden, sondern im Gegentheil an Gewicht zunehmen; er erklärte vielmehr das letztere als eine im Proceß der Verkalkung nur begleitende, dafür nicht wesentliche, Erscheinung, welche auf der Vereinigung des Kalkes mit wägbarer Feuermaterie beruhe. In seiner Physica subterranea (1669) fährt er, nachdem er die Verbrennung als eine Zertheilung des verbrennlichen Körpers (Seite 108) betrachtet hat, folgendermaßen fort: Nunc a disjunctione continuitatis ad alterum progrediamur, nempe alterationem gravitatis, quae proxime continuitatem sen quantitatem sequitur. Hanc vero igne alterari certissimum est, nam stannum, licet per se in cineres redigatur, gravius tamen fit, et antimonium, speculo caustico calcinatum, licet multas particulas evaporet, gravius tamen fit. Et capellas, si probe cum injecto metallo ponderes, licet multum metalli videatur evaporare, si tamen eas postea ponderes, invenies notabiliter graviores existere, quam antea in toto cum metallis et omnibus additis erant. Hanc gravitatem igne causatam, Peripatetici non libenter audiunt; qui imaginariis tantum qualitatibus, et nudis vocabulis, ignis potentiam tribuunt, substantiamque esse negant; at si non sit substantia, quomodo corpora reddet graviora? — Clarum ergo erit, metalla igne tractata, sine ulla alia additione, graviora reddi, id est, in gravitate mutari. Hoc vero solo coctionis vocabulo fieri, sine corpusculorum interpositione et interventu, absurdum et durum est. — — Statuendum ergo, ab igne particulas prodire, quae in corpora agunt, et in iis pro subjecti tamen varietate figuntur, unde major gravitas. Und allgemein: Practici, omnia corpora reverberii igne tractata rufescere et graviora reddi, cernunt; merito et coloris et gravitatis causam igneis particulis, subjecto reverberii igne tractato inhaerentibus, adscribent. Becher.

Hörung durch annahme einer ponderablen feuermaterie. Boyle.

Eine vorzügliche Autorität gewann dieſe Anſicht an **Boyle**, welcher ſich hauptſächlich in ſeinen Abhandlungen: Experimenta nova, quibus ostenditur, posse partes ignis et flammae reddi stabiles ponderabilesque und Detecta penetrabilitas vitri a ponderabilibus partibus flammae (1673) dafür ausſprach. **Boyle** bezweifelt hier, daß die Verkalkung lediglich als auf der Ausſcheidung eines Beſtandtheils des Metalls beruhend angeſehen werden könne, welchen man mitunter (wie z. B. **Geber**, Seite 104, **Agricola** (Seite 105) und **Libavius** (Seite 106 dieſes Theils) als Feuchtigkeit bezeichnet habe, und daß der zurückbleibende Kalk nichts weiter als der erdige Beſtandtheil, nur ein Educt, des Metalls ſei. Cum enim passim supponatur, drückt ſich **Boyle** aus, in calcinatione magnam partem corporis dispelli, nec nisi terram, cui Chymici jungunt sal fixum, restitare; cumque ipsi Philosophi Mechanici (horum quippe duo vel tres de calcinatione sunt locuti) sentiant, multum dissipari ignis violentia, partes radicales, dum humiditate sua magis radicali et fixa privantur, in particulas siccas fragilesque converti: cum, inquam, haec placita foveantur circa calcinationem, videtur equidem, non rite ea formata esse, nec obtinere universim, quando quidem applicari minimum nequeunt metallis istis, in quae peracta experimenta nostra fuere. Etenim ex eis apparet ullam quantitatem, dignam notatu, humidarum fugaciumque partium in calcinatione fuisse dissipatam, sed id omnino et manifeste admodum apparet, hac operatione metalla plus acquisivisse ponderis, quam deperdidisse; adeo ut praecipuum metalli pondus remaneret integrum, tantum abest ut esset vel elementaris terra, juxta sensum Peripateticum (die Ariſtoteliſche elementare Erde), vel compositum terrae et salis fixi, ut Chymici passim de calce plumbi sentiunt. Dieſe Gewichtsvermehrung könne nur von dem Zutritt der wägbaren Feuermaterie herrühren, meint nun **Boyle**; unde potest hoc absolutae gravitatis incrementum, in metallis merae flammae expositis a nobis observatum, deduci, nisi ex partibus quibusdam ponderabilibus flammae? Und auf ebenderſelben Urſache, meint er in ſeiner Abhandlung of the mechanical origin and production of fixedness (1675), beruhe die Bildung des Queckſilberoxyds, des Mercurii praecipitati per se; auch in dieſe Zuſammenſetzung gehen nach ihm Theilchen aus dem Feuer, die er hier mit ſalzartigen vergleicht, ein: I have not been without suspicions, that in philosophical strictness this praecipitate may not be made per se, but

hat some penetrating igneous particles, especially salines, may have ssociated themselves with the mercurial corpuscles.

Erklärung durch Annahme einer ponderablen Feuermaterie.

Zu gleicher Zeit mit Boyle gab N. Lemery in seinem Cours de hymie (1675) eine ganz übereinstimmende Erklärung für die Gewichtsnahme der Metalle, zunächst des Bleies, bei der Verkalkung. Er sagt: l arrive un effet dans la calcination du plomb et dans celles de plueurs autres matières, lequel merite bien, qu'on y fasse quelque reexion; c'est que quoyque par l'action du feu il se dissipe des parties ulphoreuses ou volatiles du plomb, qui le doivent faire diminuer en esanteur; néanmoins après une longue calcination on trouve qu'au ieu de peser moins qu'il ne faisoit, il pese d'avantage. — Quelques-uns, achant d'expliquer ce phénomène, disent que tandis que la violence le la flamme ouvre et divise les parties de la chaux du plomb, l'acide es bois ou des autres matières qui brûlent, s'insinue dans les pores de cette chaux; mais cette raison n'aura pas de lieu quand on considerera, que cette augmentation se fait aussi-bien lors qu'on calcine le plomb avec le charbon seul, qu'avec le bois; car le charbon ne contient qu'un sel fixe, qui demeure dans les cendres, et qui ne monte point. — Il vaut donc mieux rapporter cet effet à ce que les pores du plomb sont disposez, en sorte que les corpuscules du feu s'y étant insinuez, ils demeurent liez et aglutine dans les parties pliantes et embarrassantes du métal sans en pouvoir sortir; et ils en augmentent le poids. — Si l'on revivifie (reducirt) cette chaux de plomb par la fusion, les parties se rapprochent et expriment les petits corps ignées qui étaient interceptez; le plomb alors demeure moins pesant, qu'il n'estoit avant qu'on l'eust reduit en chaux, à cause de la perte qui s'est faite des parties sulphureuses. — Dieselbe Ansicht entwickelte Lemery noch ausführlicher in den Memoiren der Pariser Akademie für 1709; er gab hier an, daß Blei, Zinn, Spießglanz und Queckſilber dieſe Gewichtszunahme bei der Verkalkung zeigen, und ſuchte nochmals zu beweiſen, daß die Urſache nicht in der Durchdringung des Kalkes durch eine Säure aus der Flamme liegen könne, denn auch in ſolchen Gefäßen nehme das Metall bei der Verkalkung an Gewicht zu, welche für die ſtärkſten Säuren undurchdringlich ſeien. Nur die Feuermaterie ſei ſo fein, daß ſie hier hindurchgehen könne, um ſich mit dem Kalke zu vereinigen; zudem trete auch bei der Verkalkung durch Concentration der Sonnenſtrahlen

N. Lemery.

[illegible] eine solche Gewichtszunahme ein, da doch an eine Säure gar nicht zu denken ist.

[illegible] Erklärung der Gewichtszunahme bei der Verkalkung wurde von den meisten Chemikern angenommen; Kunkel hat sie in seinen chymischen Anmerkungen, [illegible] 1677 [illegible] als die allgemein anerkannte, ohne [illegible] die abweichenden Erklärungen. Eben so äußerte sich Lemery in den Memoiren der Pariser Akademie für 1709: Nous avons des exemples incontestables, où la matière du feu s'introduit dans certains corps, y reste long-temps et augmente la pesanteur de ces corps, comme nous voyons dans le regule d'antimoine calciné au miroir ardent. On ne peut pas dire que l'augmentation du poids du regule vienne des sels volatils ou de l'huile du charbon qui se serait introduit dans les interstices du regule, parceque le feu des charbons ne l'a pas touché. On est donc obligé d'admettre ici une introduction des particules du feu, qui restent dans le corps du regule, et qui le rendent plus pesant, qu'il n'était avant la calcination.

Allen diesen Erklärungen liegt die Ansicht zu Grunde, das Feuer sei ein eigenthümlicher, mit Gewicht begabter Körper, eine ponderable Substanz. Diese Ansicht war in dem 17ten Jahrhundert die von vielen Chemikern angenommene; sie leitet sich ab von der Lehre der früheren Philosophen über die vier Elemente, wo auch das Feuer als ein Körper betrachtet wurde, welcher ponderablen Stoffen, wie Wasser und Erde, vergleichbar sei. Die Anhänger dieser Lehre hatten nur früher behauptet, das Feuer sei absolut leicht, habe die der Schwere entgegengesetzte Eigenschaft, ein Bestreben, sich von unserm Weltkörper weg zu entfernen. Zu dieser Meinung kehrten die Chemiker des 16ten Jahrhunderts zurück; die des 17ten hingegen legten dem Feuer Schwere in demselben Sinne, wie der Erde, den Metallen u., bei; sie betrachteten es als einen gegen unsern Weltkörper gravitirenden Stoff. Ausgezeichnete Autoritäten leugneten indeß damals schon, daß das Feuer überhaupt etwas Substanzielles sei, und betrachteten es nur als eine Qualität. Van Helmont Van Helmont bereits hatte sich um 1640 dagegen ausgesprochen, daß das Feuer ein körperliches Element sei (vergl. Theil II, Seite 273); er bereits erklärte, Brennen sei nicht die Ausscheidung einer

ſondern Feuermaterie, ſondern nur der glühende Zuſtand eines dampfförmigen Körpers, und der Dampf ſei eine Art Gas (Flamma est fumus accensus, fumus est corpus Gas). Dieſelben Anſichten, wie van Helmont, entwickelte Newton in ſeinen Opticks (1701); auch nach ihm iſt das Feuer nur eine Qualität, keine Subſtanz. Is not Fire a body heated so hot, as to emit light copiously? fragt Newton. For what else is a red-hot Iron that Fire? and what else is a burning Coal, than red-hot Wood? Und weiter: Is not Flame a Vapour, fume or exhalation, heated red-hot, that is so hot as to flame? For bodies do not flame, without emitting a copious fume and this fume burns in the flame. — Some bodies heated by motion or fermentation, if the heat grow intense fume copiously, and if the heat be great enough, the fumes will shine, and become flame. Metals in fusion do not flame for want of a copious fume, except spelter (Zink), which fumes copiously and thereby flames. All flaming bodies as Oil, Tallow, Wax, Wood, fossil Coals, Pitch, Sulphur, by flaming waste and vanish into burning smoak; which smoak, if the flame be put out, is very thick and visible, and sometimes smells strongly, but in flame loses its smell by burning, and according to the nature of the smoak the flame is of several colours. — Smoak passing through flame cannot grow red-hot, and red-hot smoak can have no other appearance, than that of flame.

Beſtreitung, daß das Feuer wägbar ſei.

Newton.

Durch dieſe Ausſprüche wurde der Glaube an eine Ponderabilität der Flamme, an eine ſubſtanzielle Feuermaterie erſchüttert; wir ſehen deshalb mehrere Chemiker um 1700 von den Erklärungen, welche in dieſem Glauben gegeben worden waren, abgehen. Aber damit wurde ihnen auch faſt die Möglichkeit, die Gewichtszunahme bei der Verkalkung nach damaligen Begriffen genügend zu erklären, genommen. Die Chemiker um 1700 und in den nächſtfolgenden Jahren, bis 1770 etwa, welche die Ponderabilität der Feuermaterie nicht anerkennen, laſſen ſich deßhalb gar nicht auf eine theoretiſche Deutung jener Gewichtszunahme ein und betrachten ſie als ganz unweſentlich, oder ſie geben dafür Erklärungen der ſchlechteſten und ungenügendſten Art.

Schon Kunkel ſprach ſich gegen die Annahme einer wägbaren Feuermaterie aus, deren Zutritt zu den Metallen die Gewichtszunahme bei der Verkalkung derſelben verurſache. In ſeinen chymiſchen Anmerkungen von

Kunkel's Anſicht.

Kunkel's Ansicht der der Gewichtszunahme bei der Verkalkung.

denen Principiis chymicis (1677) berührt er auch die Frage, weßhalb diese Erscheinung eintrete. »Wie kommt es,« fragt er, »wenn ich einen Regulum Antimonii calcinire, so lange bis er nicht mehr raucht, daß er nach der Calcination immer schwerer wird, öfters auf ein Pfund wohl sechs scrupel, ja wohl eine Unz? Da doch so viel weggeraucht, welches man klärlich siehet, daß wenn alles dieses, was wegraucht, könnte gefangen werden, man mehr als drei Unzen an Gewicht herausbringen würde?« Er beschreibt nun die Anstellung des Versuches und fährt fort: »Da fragt sich's nun: wo kommt das Gewicht her? Hierauf wird insgemein geantwortet: Die particulae igneae haben sich darein insinuirt.« Ebenso wolle man durch die Calcination des Antimons im Focus eines Brennspiegels beweisen, die Sonne strahle ponderable Materie aus. Er aber erklärt die Sache anders. Poröse Körper seien immer leicht, dichte Körper aber würden von der Luft gedrückt, welche den durch sie eingenommenen Raum zu erfüllen strebe, und daher komme die Schwere dieser dichten Körper. Mit welcher Kraft die Luft strebe, den Raum, den ein solcher Körper einnehme, zu erfüllen, das heiße, wie die Luft einen solchen Körper schwer mache, könne man sehen, wenn man ein Stück Gold oder Silber in der Luft und im Wasser wiege, wo dasselbe leichter erscheine, wenn es der Einwirkung der Luft entzogen sei. Die ponderable Feuermaterie könne nicht die Ursache der Gewichtszunahme bei der Verkalkung sein, sonst müßten Capellen, welche man leer dem Feuer aussetze, gerade so an Gewicht zunehmen, wie solche, auf welchen man Blei abtreibe. Das sei aber nicht der Fall, und daraus sehe man, daß die Gewichtszunahme davon herrühre, daß das Blei die Poren der Capelle, welche bisher voll Luft gewesen seien, ausfülle, und die Capelle somit dichter, d. h. schwerer mache. — Diese Verwechselung der Begriffe zwischen dichteren oder specifisch schwereren und absolut schwereren Körpern, welcher wir schon bei Scaliger (Seite 120) begegneten, kommt auch später noch öfters vor (vergl. unten Juncker's Ansicht).

Stahl's Ansicht.

Stahl sprach sich über die Ursache dieser Gewichtszunahme gar nicht aus; die Gewichtsverhältnisse ganz vernachlässigend, legt er dem Umstande keine Wichtigkeit bei, daß die Metalle, wenn sie ihr Phlogiston verlieren, doch schwerer werden, ebensowenig wie der vermeintlichen Beobachtung, daß man bei der Reduction eines Metallkalkes nie die Quantität Metall wiedererhalte, welche zur Verfertigung des erstern angewandt worden war, sondern immer weniger. Bei der Verkalkung des Bleies, lehrt er, geht das

iſton weg, quamvis lithargirium, minium, cineres plumbi, sub ui calcinatione, majus pondus acquirant, quam ipsa prima assumta itas plumbi exhibuerat, wie er ſich in ſeinem Specimen Becheria- (1702) ausdrückt. Bei der Reduction tritt das Phlogiſton wieder an bleikalk; nihilosecius in reductione perit non solum illa portio supernumeraria (um welche das Gewicht bei der Verkalkung zuge- ien hatte), sed interit notabile pondus de tota, quoque prima as- quantitate. Wahrſcheinlich trug Stahl Bedenken, Becher's, le's und Lemery's Erklärung durch Annahme einer Fixirung wäg- Feuermaterie beizutreten, weil er einſah, daß dieſer Zutritt von Feuer einer Hypotheſe von Ausſcheidung des Phlogiſtons in Geſtalt von ſich nicht vereinigen läßt. Bei ſeinen Schülern ſehen wir bald dieſe rung offen beſtritten.

Stahl's Anſicht

Noch andere Chemiker jener Zeit wichen von Becher's, Boyle's und ery's Anſicht über die Urſache der Gewichtszunahme der Metalle bei der ilkung ab, und näherten ſich dafür der ſchon von Tachenius gegebe- von den Späteren aber wieder verworfenen, Erklärung. So z. B. ten die Acta et tentamina chymica, in laboratorio Holmiensi per- von Urban Hiärne (1712) Beobachtungen, welche das Statthaben r Erſcheinung vollkommen beſtätigen; dieſe ſelbſt erklärt Hiärne, wie henius es gethan hatte, durch die Annahme, aus den Kohlen oder Holze trete ein acidum pingue et sulphureum an die Kalke und ver- e ihr Gewicht; doch geſtand er zu, daß ſich die Gewichtszunahme von n, welche durch Brenngläſer bereitet ſeien, ſo nicht erklären laſſe. —

Hiärne's Anſicht

ſo leitete Hales in ſeinen Vegetable Staticks (1727) die Gewichts- hme, welche das Blei zeigt, wenn es zu Mennige gebrannt wird, von Zutritt eines Stoffes ab, den er, wie früher Duclos (Seite 120), ſtimmt als Schwefel bezeichnete. — Am nachdrücklichſten aber erklärte Boerhave in ſeinen Elementis Chemiae (1732) dagegen, dieſe Er- ung als auf einer Abſorption ponderabler Feuermaterie beruhend zu chten; er bewies die Unrichtigkeit dieſer Anſicht dadurch, daß er : Maſſen von Metall kalt und glühend wog und keine Veränderung Gewichts dabei wahrnehmen konnte; er ſchloß hieraus, die Feuerma- , die in dem glühenden Metall ſich doch in großer Menge angehäuft de, ſei gewichtslos. Was die Verſuche angeht, wo bei der Verkalkung Gewichtszunahme beobachtet wurde, ſo meint Boerhave, dies könne

Hales' Anſicht

Boerhave's Anſichten.

Boerhave's Ansichten über die Gewichtszunahme bei der Verkalkung.

wohl davon kommen, daß aus dem eisernen Löffel oder dem irdenen Gefäße, worin das Metall calcinirt worden, ponderable Theilchen dem Kalke zugetreten seien. Was aber hier eigentlich dem Metalle oder dem Metallkalke seiner Ansicht nach beigemischt werde, sagt er nicht, ebensowenig als wo er später davon spricht, das Feuer wirke nicht nur zerlegend, sondern bewirke auch manchmal Verbindungen: Ignis non est sincerum dissolvens, quod modo educat de rebus illud, quod in iis antea praeexisterat; plurima enim admiscet illo ipso tempore, quo separat alia; quid enim apparet evidentius, quam haec rei conditio? dum antimonium, ope ignis coelestis ustulatum, ingentem quidem inde fumorum copiam expellit, interea tamen simul tam magna copia admiscet, affigitque, huic calci alia corpuscula, ut moles tantum queat increscere. Si plumbum eodem artificio in minium mutatur, et hic quoque noxius vapor copia incredibili assurgit, calcem tamen factam majori pondere auget notabiliter. Hier ist also ausgesprochen, daß sich dem Kalke etwas in dem Feuer zumischt, aber nicht, was. Anderswo äußert er sich indeß, daß bei der Verkalkung manchmal wohl salzige Theilchen aus der Luft an das Metall treten können (vergleiche unten bei den Ansichten über die Mitwirkung der Luft bei der Verkalkung).

Wie Stahl Bedenken getragen hatte, sich für Boyle's Annahme einer wägbaren Feuermaterie zu erklären, so finden wir auch bei des Ersten Schülern diese Annahme bestritten, nur mit dem Unterschiede, daß Stahl die Gewichtszunahme bei der Verkalkung gar nicht zu erklären versucht, während seine Schüler die gröbsten Unrichtigkeiten zu Tage bringen, um eine Erklärung ohne Zuziehung jener Annahme zu erkünsteln. Weitläufig handelt z. B. diesen Gegenstand Juncker in seinem Conspectus Chemiae (1730) ab, und giebt die Erklärung der räthselhaften Erscheinung in der Weise, daß er, wie schon einige Chemiker vor ihm (Scaliger z. B., vergl. Seite 120, und Kunckel, Seite 126), das absolute Gewicht mit dem specifischen verwechselt. Die Schwere der Feuermaterie leugnet Juncker auf die Versuche mit kaltem und glühendem Eisen hin, weil sich hier bei Anhäufung der Feuermaterie keine Gewichtszunahme zeige; daß eine solche bei der Verkalkung sich zeige, schreibt er auf Rechnung einer Condensation der erdigen Theile des Kalkes, welche durch die Einwirkung des Feuers vor sich gehe. Denn um so viel das Metall bei der Calcination an Gewicht zunehme, um so viel nehme es dabei an Volum ab. Wenn man regulini-

Juncker's Ansichten.

ches Antimon pulvere und ein beſtimmtes Volum davon abmeſſe und dann calcinire, ſo zeige der Kalk nachher ein kleineres Volum und ſei deßhalb ſchwerer; bei der Reduction nehme das Volum wieder zu und die Gewichtszunahme verſchwinde wieder; dieſe letztere beruhe alſo nur auf einer Verminderung des erfüllten Raumes, ebenſo wie Ziegel nach dem Brennen größeres Gewicht und kleinere Dimenſionen haben, als vor dem Brennen, und bekannt ſei es auch, daß voluminöſe Subſtanzen, wie Wolle und Flaumfedern, um ſo mehr wiegen, auf einen je kleineren Raum ſie zuſammengepreßt ſeien. Anderer Anſichten.

Ueber die Aufſtellung ſo grundfalſcher Anſichten muß man ſich um ſo mehr wundern, da Boyle ſchon ſiebzig Jahre früher, wie wir gleich berichten werden, auf das Deutlichſte gezeigt hatte, daß bei der Verkalkung die abſolute Schwere zwar zu-, die ſpecifiſche aber abnimmt. Aus allen widerſprechenden Meinungen, die wir in dem Vorhergehenden zuſammengeſtellt haben, und welche wir ſpäter, zur Zeit des Kampfes der phlogiſtiſchen Theorie mit einer ihr entgegengeſetzten Anſicht, ſich noch vermehren ſehen, ergiebt ſich deutlich, welche Schwierigkeit die Erklärung der Gewichtszunahme der Metalle bei der Verkalkung für die Chemiker des 17ten und 18ten Jahrhunderts in ſich ſchloß. Um die Mitte des 18ten Jahrhunderts erklärte man ſich dieſe Erſcheinung entweder nach einer der hier aufgezählten falſchen Anſichten, wie denn der Pater Beraud in ſeiner von der Akademie zu Bordeaux mit einem Preiſe gekrönten Dissertation sur la cause de l'augmentation de poids, que certaines matières acquierent dans la calcination (1748) meinte, dieſe Gewichtszunahme komme von dem Zutreten gewiſſer fremdartiger Theilchen, welche der Luft (ohne einen weſentlichen Beſtandtheil derſelben auszumachen) beigemengt ſeien; oder man erklärte ſie mit der Annahme eines negativen Gewichts des Phlogiſtons, worüber wir unten weitläufiger handeln werden. So weit kam es damit, daß Tillet, Tillets Anſich als er in den Memoiren der Pariſer Akademie für 1763 die Gewichtsvermehrung des Bleies bei der Verwandlung in Glätte nochmals conſtatirt hatte, eine Erklärung dafür nur zu verſuchen außer Stande war, und ſich mit der Bemerkung begnügte, die Thatſache ſei ein sujet d'une recherche curieuse, s'il est possible de saisir un point de Physique aussi délicat. In dem allgemeinen Bericht über die Arbeiten der Akademie, welcher den Memoiren vorangeht, wird aber die Schwierigkeit der Erklärung noch ausdrücklicher hervorgehoben; nachdem daran erinnert worden iſt, die Gewichts-

zunahme könne nicht von den Gefäßen u. ſ. w. herrühren, heißt es dann: L'augmentation de poids tombe donc uniquement sur la litharge; et c'est un vrai paradoxe chymique, que l'experience met cependant hors de doute. Mais s'il est facile de constater ce fait, il ne l'est pas autant d'en rendre une raison satisfaisante; il échappe à toutes les idées physiques que nous avons, et ce n'est que du temps, qu'on peut attendre la solution de cette difficulté.

r den Luftzutritt
r Verbrennung
d Verkalkung.

Und doch lagen ſeit längerer Zeit zahlreiche Beobachtungen vor, welche auf die richtige Erklärung dieſer Erſcheinung, welche auf eine richtigere Theorie der Verkalkung und der Verbrennung überhaupt nothwendig hätten hinführen müſſen, wenn nicht die meiſten und bedeutendſten Chemiker bis in die zweite Hälfte des vorigen Jahrhunderts von der ſeit lange herrſchenden Anſicht befangen geweſen wären, die Verbrennung ſei eine Zerſtörung, ein Körper verbrenne indem er ſich auf eine gewiſſe Art zerlege, in der Verbrennung und der ihr analogen Verkalkung habe eine Analyſe ſtatt. Für unmöglich galt damals, daß die Verbrennung ein ſynthetiſcher Proceß ſein könne, daß in ihr aus dem verbrennlichen Körper ſich nichts ausſcheide, ſondern daß mit ihm im Gegentheil ſich etwas verbinde; daß die Verbrennung gerade in der Bildung einer Verbindung beſtehe. Dieſes Vorurtheil der Chemiker, erzeugt durch die Anſicht früherer Philoſophen, daß Verbrennung eine Ausſcheidung der elementaren Feuermaterie ſei, ließ alle Beobachtungen unbeachtet bleiben oder falſch deuten, welche darauf hinwieſen, in der Verbrennung gehe eine Verbindung vor ſich, und zwar eine Verbindung des verbrennlichen Körpers mit Luft oder einem ihrer Beſtandtheile; obgleich viele Thatſachen über die Nothwendigkeit des Zutritts der Luft bei der Verbrennung und Verkalkung ſeit langer Zeit conſtatirt waren.

Die Abhängigkeit des Brennens von der Luft, die Verſtärkung des Feuers durch Zuführung von Luft, iſt ſeit den älteſten Zeiten bekannt.

ihere Anſichten.

Von den früheren Meinungen, welche man ſich über die Wirkung der Luft bei der Verbrennung und der Verkalkung bildete, wollen wir hier nur einige anführen, die in Bezug auf eigentliche chemiſche Thatſachen geäußert wurden. Geber ſchreibt vor, die Verkalkung des Queckſilbers in einem offenen Gefäße vorzunehmen, damit die Feuchtigkeit des Metalls entweichen könne (Seite 104), und ebenſo glaubt Albertus Magnus, der Zuſatz von Glas zu einem Metalle verhindere die Verkalkung, indem

s das Entweichen eines Dunstes aus dem Metalle abhalte (Seite 104 f.). Frühere Ansicht
hier ist also schon die Ansicht ausgesprochen, daß sich die Luft bei der Verbrennung und Verkalkung passiv verhalte, daß sie nur zur Aufnahme eines Stoffes diene, welcher aus dem verbrennlichen Körper bei der Verbrennung entweiche.

Diese Ansicht erhielt sich lange, bis in das 18. Jahrhundert, obgleich schon in dem 17. verschiedene richtigere Erklärungen und ausgezeichnete Beobachtungen über das Verhalten der Luft bei der Verbrennung veröffentlicht wurden. Rey, Hooke und Mayow gaben die ersteren, Boyle zog aus geschickter angestellten Versuchen weniger richtige Folgerungen.

Rey*) wurde zur Untersuchung dieses Gegenstandes durch eine An- Rey's Ansich über die Verkalk
frage eines gewissen Brun, Apothekers zu Bergerac, veranlaßt. Dieser theilte dem Erstern mit, er habe bei einer sechsstündigen Calcination von 2 Pfund 12 Loth des feinsten englischen Zinns eine Gewichtszunahme von 14 Loth gefunden, bei der gleichen Behandlung von 6 Pfund Blei aber habe dieses um 12 Loth an Gewicht abgenommen; welche Erscheinungen den ihm bekannten Gelehrten unerklärlich seien. Rey beantwortete diese Anfrage in seinen Essays sur la recherche de la cause, pour laquelle l'Estain et le Plomb augmentent de poids, quand on les calcine (1630). Dieses Buch ist in 28 Abschnitte getheilt, von welchen die ersten 15 Theoreme behandeln, deren Feststellung nöthig ist, um das vorgelegte Problem zu lösen; dieses letztere geschieht in dem 16., welcher Folgerungen aus den 15 vorhergehenden enthält; in den 12 letzten widerlegt Rey die seiner Ansicht entgegengesetzten Meinungen. In dem 1. Abschnitt zeigt er, daß alles Materielle unter dem Himmel Schwere habe; in dem 2., daß es in der Natur überhaupt nichts absolut Leichtes gebe; in dem 3., daß somit eine natürliche Bewegung von der Erde weg nicht zu denken sei. In dem 5. Abschnitt spricht er davon, daß auch Luft und Feuer schwer seien (vergl. den

*) Jean Rey war gegen das Ende des 16. Jahrhunderts zu Bugues (Departement der Dordogne) geboren. Er war Arzt, beschäftigte sich aber auch vorzüglich viel mit physikalischen und chemischen Studien, denen er nur in den letzten Jahren seines Lebens durch häusliche Unfälle und die Verfolgung eines Criminalprocesses entzogen wurde. Er starb 1645; von seinen Essays, welche im Ganzen nur wenig bekannt wurden, veranstaltete 1777 Gobet einen neuen Abdruck.

Ansichten Verkalkung.

Abſchnitt über Gaſe in dieſem Theil); in dem 6., daß die Schwere ſo feſt m allen Körpern vereinigt ſei, daß dieſe auch noch ihr urſprüngliches Gewid behalten, wenn ſie mit einander in Verbindung treten. Der 7. Abſchni handelt von der Verwandlung des Waſſers in Luft (Dampf); der 8. lehr daß kein Körper abſolut ſchwer iſt, ſondern immer nur in Bezug auf eine andern, zu welchem er hingezogen wird. Im 9. Abſchnitt beſpricht e daß die Luft ſchwerer werden kann durch Zutritt einer Materie, welche ſchw rer iſt, als ſie ſelbſt: im 10. und 11., daß dies auch geſchehen kann durc Compreſſion oder durch Abſcheidung der minder ſchweren Theile der Luft der 12., 13. und 14. Abſchnitt handeln von der Wirkung des Feuers au die Körper und namentlich auf das Waſſer und die Luft; in dem 15. zeig Rey, wie die Luft an Gewicht abnehmen kann. In dem 16. Abſchnit beantwortet er dann die Frage, warum Blei und Zinn beim Verkalke an Gewicht zunehmen: A cette demande doncques, appuyé sur le fondements jà posez, je responds et soustiens glorieusement que ce surcroît de poids vient de l'air, qui dans le vase a esté espessi, appesanti, et rendu aucunement adhesif par la vehemente et longuement continue chaleur du fourneau, lequel air se mesle avec le chaux et s'attache à ses plus menus parties. Rey leitet alſo die Gewichtszunahme von dem Zutritte der Luft an den Metallkalk ab, nicht an das Metall ſelbſt; er erkennt nicht, daß der Metallkalk nichts Anderes als eine Verbindung von Metall mit Luft iſt. Seinem eigenen Gleichniß zufolge, macht die Luft den Kalk ſchwerer, wie Sand an Gewicht zunimmt, wenn ſich Waſſer daran hängt. Wie er in dem 17. Abſchnitt ſeines Buches zeigt, kann nicht das Lebloswerden oder Sterben der Metalle, was Cardan (Seite 119) geglaubt hatte, die Urſache der Gewichtszunahme ſein, auch nicht die Ausſcheidung der Lufttheilchen, was Scaliger (Seite 120), und nicht eine Art Ruß, was Cäſalpinus angenommen hatte, wie er im 18. und 19. Abſchnitt darthut. Im 20. bis 24. Abſchnitt legt er dar, daß die Gewichtszunahme nicht von dem Gefäße, nicht von Kohlendämpfen, nicht von einem flüchtigen Salze der Kohlen, nicht von einem flüchtigen mercurialiſchen Salze, nicht von der Abſorption von Feuchtigkeit herrühren könne, alle dieſe Meinungen, zeigt er im 25. Abſchnitt, werden durch den einfachen Verſuch, daß Antimon, mit einem Brennglaſe calcinirt, gleichfalls Gewichtsvermehrung zeigt, widerlegt. Weßhalb das Zinn bei der Verkalkung nicht in's Unendliche an Gewicht

nehme, bespricht er im 26. Abschnitt, und erklärt dies dadurch, daß er Kalk einer Sättigung mit Luft fähig sei. L'air espaissi s'attache à la chaux, et va adhérant peu à peu jusqu'aux plus minces de ses parties; ainsi son poids augmente du commencement jusqu'à la fin. Mais quand tout en est affublé, elle n'en sçaurait prendre davantage. Ne continuez plus vostre calcination soubs cet espoir; vous perdriez vostre peine. Nachdem er nun noch im 27. Abschnitt erörtert hat, warum andere (nicht metallische) Kalke und Asche nicht an Gewicht zunehmen, fragt er sich im 28., in Bezug auf Brun's Beobachtung (Seite 131), ob das Blei gleichfalls diese Gewichtszunahme bei der Verkalkung zeige. Er bejaht diese Frage, auf vielfache Erfahrungen gestützt, und vermuthet, in Brun's Versuche mit entgegengesetztem Erfolge möge das angewandte Blei unrein gewesen sein. Rey's Ansicht über die Verkalk

Ich habe über dieses Werk von Rey hier vollständigere Angaben mitgetheilt, weil es ein Muster ausgezeichneter Untersuchung aus der damaligen Zeit ist, und die erste Annäherung zur bessern Erklärung einer Erscheinung, deren richtiges Verständniß später auf das ganze System der Chemie reformirend einwirkte.

Rey hatte den Einfluß der Luft ausschließlich auf die Verkalkung in Erwägung gezogen; bald nach ihm gab Hooke*) eine Erklärung für die Mitwirkung der Luft bei der Verbrennung überhaupt. In seiner Micrographia (1665) theilte er die Grundzüge einer Verbrennungstheorie mit, welche indeß so allgemein gehalten ist, daß man daraus weder die Richtigkeit seiner Kenntnisse, was die wichtigsten Einzelnheiten angeht, noch die Versuche, auf welche hin er sich seine Ansichten gebildet haben mag, mit Sicherheit beurtheilen kann. Nach Hooke befindet sich in der Luft eine gewisse Substanz, welche mit der im Salpeter fixirten ähnlich, wo nicht identisch, ist. Diese Substanz hat die Eigenschaft, alle verbrennlichen Körper aufzulösen, aber nur, wenn ihre Temperatur hinlänglich erhöht ist. Diese Auflösung geht alsdann mit solcher Geschwindigkeit vor sich, daß Feuer entsteht, welches seiner Meinung nach eine bloße Bewegungserscheinung ist. Das Product der Auflösung kann luftförmig oder Hooke's Ansich

*) Robert Hooke war 1635 auf der Insel Wight geboren. Er bezog 1653 die Universität Oxford, und wurde hier mit Boyle bekannt, welchem er bei seinen chemischen Untersuchungen behülflich war. 1662 wurde er Mitglied der Royal Society, und 1667 Secretär dieser Gesellschaft. Er starb 1702.

ooke's Anſichten. flüſſig oder feſt ſein. In dem Salpeter iſt jenes Löſungsmittel ſtark fixirt, ſo daß in einem gewiſſen Raume dieſes Körpers ungleich mehr davon enthalten iſt, als in einem gleichen Raume Luft. Die Verbrennung hört in einem geſchloſſenen Raume bald auf, ſobald nämlich die hierin enthaltene Menge von Löſungsmittel mit verbrennlichem Stoffe geſättigt iſt; die Verbrennung aber dauert fort und kann lebhafter gemacht werden bei freiem Zutritt oder vermehrter Zuführung von Luft, d. h. von neuem Löſungsmittel. Hooke verſprach, dieſe Theorie bald weitläufiger zu entwickeln, was indeß nicht geſchehen iſt. Seine Andeutungen ſcheinen weniger eine richtige Vorſtellung davon, wie die Luft bei der Verbrennung wirkt, einzuſchließen, als einer ſpäteren, namentlich in Stahl's Schule eifrig vertretenen, Anſicht vorzugreifen, nach welcher die Luft bei der Verbrennung ſich nur paſſiv verhält, nur zur Aufnahme (nach Hooke zur Auflöſung) des Brennbaren dient.

ayow's Anſichten. Hooke's Anſichten finden ſich erweitert bei Mayow*) wieder. Dieſer bezeichnet in ſeinem Tractatus de sal-nitro et spiritu nitro-aëreo (1669) das Auflöſungsmittel, welches Hooke in der Luft und in dem Salpeter annahm und als das die Verbrennung weſentlich Bedingende anſah, als spiritus nitro-aëreus, an das zweifache Vorkommen deſſelben, in der Luft und in dem Salpeter, erinnernd (vergl. die Anſichten über die Atmoſphäre in dieſem Theile). Er nahm an, jede Verbrennung ſei durch den Zutritt dieſes spiritus bedingt; das Erlöſchen der Flamme im geſchloſſenen Raum finde nicht deßhalb ſtatt, weil die vorhandene Luft mit Dämpfen aus dem brennenden Körper überſättigt werde, ſondern es trete ein, wenn der in der vorhandenen Luft enthaltene spiritus nitro-aëreus abſorbirt ſei. Daß ein Körper brenne, dazu gehöre nicht nur, daß er brennbare Theile (Mayow bezeichnete dieſe noch als particulas sulphureas) enthalte, ſondern auch, daß dieſe bei ihrem Austreten den spiri-

*) John Mayow war 1645 in der Grafſchaft Cornwall geboren. Er ſtudirte anfänglich die Rechte, ſpäter die Arzneiwiſſenſchaft zu Oxford, und ließ ſich als praktiſcher Arzt in Bath nieder, wo er 1679 ſtarb. Von ihm erſchienen 1668 Tractatus duo, de respiratione prior, alter de rhachitide, und 1669 Tractatus quinque medico-physici, 1) de sale nitro et spiritu nitri aëreo, 2) de respiratione, 3) de respiratione fetus in utero et ovo, 4) de motu musculari et spiritibus animalibus, 5) de rhachitide. Geſammelt wurden ſeine Schriften 1681 als opera omnia medico-physica. (Eine deutſche Ueberſetzung durch J. Köllner erſchien 1799.)

us nitro-aëreus vorfinden: ad materiae cujusque sulphureae accen- Mayow's Anſicht
sionem requiritur, ut particulae igneo-aëreae ab aëre aut a nitro, a prius admixto, suppeditentur. Die Feuererſcheinung beruht darauf, daß die particulae nitro-aëreae bei dem Verbrennen, wo ſie gebunden werden, in eine heftige Bewegung gerathen: ut particulae nitro-aëreae formam ignis induant, necessarium esse videtur, ut istae cum sale fixo, aut re aliqua alia strictius combinentur; quo eaedem violenter et cum impetu elastico a conjuge sua abruptae, in motum velocissimum concitentur. Die Verbrennung beruht in der Wechſelwirkung der ſchwefligen Partikeln des verbrennlichen Körpers auf die ſalpetrigen Partikeln der Luft (doch ſcheinen ihm in dem Feuer, welches durch einen Brennſpiegel erzeugt werden kann, die ſchwefligen Theilchen zu fehlen): Ignis nihil aliud est, quam particularum nitro-aërearum, sulphurearumque, mutuo se commoventium, fermentatio maxime impetuosa. Auch die Verkalkung betrachtet Mayow als eine Wirkung des spiritus nitro-aëreus, und hier ſpricht er ganz beſtimmt aus, daß der Verkalkungsproceß in einer Verbindung dieſes spiritus mit dem Metalle beruhe; auch die Gewichtszunahme bei der Verkalkung ſchreibt er dieſer Verbindung zu (richtiger als Rey, welcher ſie auf Rechnung einer Abſorption der Luft durch den, ſchon gebildeten, Kalk ſchrieb): Neque illud praetereundum est, quod Antimonium, radiis solaribus calcinatum, haud parum in pondere augetur, uti experientia compertum est; quippe vix concipi potest, unde augmentum illud antimonii nisi a particulis nitro-aëreis igneisque ei inter calcinandum infixis procedat.

Eine ganz ähnliche Theorie ſtellte 1671 Willis auf, zunächſt zur Willis' Anſicht
Erklärung der thieriſchen Wärme aus dem Athmungsproceß (vergl. den Abſchnitt über die Erkenntniß der atmoſphäriſchen Luft in dieſem Theile), aber ſo gedrängt, daß ſeine Worte hier wohl eine Stelle verdienen. In ſeiner Exercitatio de sanguinis incalescentia sive accensione ſagt er: Ut flamma accendatur maneatque accensa, libero, et indiscontinuo aëris accessu opus est; idque non solum, ut effluvia vaporosa, flammae suffocationem minantia, foras convehantur et perpetim decedant, attamen longe potius, ut pabulum nitrosum, propter cujusvis rei incendium necessario requisitum, ab aëre suppeditetur: Enimvero omnis ignis sublunaris, ac potissimum flamma, omnino conflatur a particulis sulphureis, e corpore combustibili confertim erum-

Willis' Ansichten.

pentibus, atque nitrosis, quae ubique in aëre scatent, iis in occursum datis. Hier ist also eine Art gemischter Theorie, ähnlich wie sie später bei dem Streite zwischen der phlogistischen und der antiphlogistischen Theorie aufgestellt wurde; Willis schreibt die Verbrennung theilweise auf Rechnung des Austretens eines brennbaren Princips aus dem verbrennlichen Körper, theilweise auf Rechnung einer activen Mitwirkung eines Bestandtheils der Atmosphäre. Daß darin salpetrige Theilchen seien, beweißt er wie Mayow.

Boyle's Versuche.

Diese richtigeren Erklärungen machten damals keinen Eindruck auf die Chemiker, zum Theil deßwegen, weil aus Versuchen, die mit jenen Erklärungsweisen im engsten Zusammenhange standen, die bedeutendsten Autoritäten ganz andere Folgerungen zogen. So hatte namentlich Boyle Beobachtungen angestellt, welche den Einfluß der Luft auf die Verbrennung und Verkalkung klar darlegten, allein seine vorgefaßte Ansicht über ponderable Feuermaterie ließ ihn das Wichtigste seiner Resultate geradezu verkennen. Die Abhandlungen Boyle's, welche hierauf Bezug haben, wurden schon oben (Seite 122) angeführt. In seinen Versuchen zeigte sich, daß Luft während der Verkalkung absorbirt wird, allein Boyle dachte nicht daran, das Gewicht dieser verschwundenen Luft als die Ursache der Gewichtsvermehrung, die bei der Verkalkung eintritt, anzusehen. Er stellte verschiedene Experimente an, wo er Zinn und Blei über Spirituslampen verkalkte; in einem derselben füllte er eine Unze Blei in eine Retorte, deren Hals er luftdicht verschloß, und erhitzte längere Zeit über der Spirituslampe; eventus hic erat, quod, postquam metallum illud in flamma detentum fuerat per bihorium, sigillato retortae apice fracto, aër externus cum strepitu in eam irruit (indicio sane, vas omnino fuisse integrum), nosque insignem quantitatem plumbi invenimus; septem quippe fuerunt scrupula et amplius in calcem subcaesiam versa, quae una cum metalli residuo iterum appensa cum essent, deprehensum a nobis fuit, lucrum granorum sex hac operatione factum fuisse. Allein Boyle sah in diesem Einströmen von Luft nur den Beweis, daß die Retorte luftdicht verschlossen war, daß die Gewichtszunahme also nur von dem Zutritte der Feuermaterie verursacht sein könne; dasselbe Experiment, welches er anstellte, gab hundert Jahre später die Grundlage einer neuen Theorie der Verkalkung ab, nachdem Lavoisier hinzugefügt hatte, das Gewicht der Retorte mit dem Blei vor dem

Verkalken, nach dem Verkalken vor dem Oeffnen der Retorte und nach Boyle's Verſu
demſelben zu beſtimmen, was Boyle verſäumt hatte, und dieſe Verſäumniß allein konnte ihn auf ſeiner falſchen Anſicht beſtehen laſſen. Boyle erkannte nicht, wie die Luft bei der Verbrennung eigentlich wirkt; obgleich er wohl wußte, daß ohne Zutritt von Luft keine Verbrennung möglich iſt, was er beſonders in ſeinen New experiments touching the relation betwixt flame and air (1672) darthat, wo er zeigte, daß in dem luftleeren Raum keine Verbrennung, ſelbſt des Schwefels nicht, ſtattfindet; obgleich er bemerkt hatte, daß das Blei ſich nur da verkalkt, wo es mit der Luft in Berührung iſt, von welcher er deßhalb glaubte, ſie enthalte einen beſondern, von ihm als ſaliniſch bezeichneten Beſtandtheil, der zur Verkalkung des Bleies weſentlich mitwirke (vergl. atmoſphäriſche Luft). Uebrigens iſt Boyle der Erſte, welcher richtig erkannte, daß die Metallkalke (der ſchweren Metalle) ſpecifiſcher leichter ſind, als die Metalle, aus welchen ſie entſtehen; eine Wahrheit, welche von mehreren ſeiner Vorgänger und Nachfolger außer Acht gelaſſen wurde, indem dieſe dem verkalkten Metalle ein größeres ſpecifiſches Gewicht als dem reguliniſchen zuſchrieben, und die Zunahme des ſpecifiſchen mit der Zunahme des abſoluten Gewichts verwechſelten (vergl. Seite 120, 126 und 128). In Bezug auf das eben beſprochene Experiment über die Verkalkung des Bleies in einer Retorte ſagt Boyle: Adjiciam, me septem illa calcis scrupula examinasse, in aëre et aqua ponderando, ac deprehendisse, ut exspectabam, quod, quamquam gravitas metalli absoluta per flammae particulas firmiter ipsi adhaerentes fuerit adaucta, hoc tamen plumbi et exstinctae flammae aggregatum multum gravitatis suae specificae amiserat.

Die Anhänger der phlogiſtiſchen Theorie deuten den Einfluß, welchen die Luft auf die Verbrennung und Verkalkung ausübt, in einer Weiſe, die an die Meinungen der früheſten Alchemiſten erinnert. Der Anſicht ähnlich, welche ſich Geber und Albertus Magnus über den Proceß der Verkalkung und über die Mittel, ſie zu verhindern, gebildet hatten (vergl. Seite 104), iſt die Vorſtellung Becher's über dieſen Gegen- Becher's Anſich
ſtand; auch nach ihm verhält ſich die Luft bei der Verbrennung paſſiv, ſie nimmt die entweichenden ſchwefligen Theile des verbrennenden Körpers auf, mit ihrer Ausſchließung wird die Bedingung hinweggenommen, unter welcher dieſe Theile ſich ausſcheiden können, und ſo die Verbrennung und Verkalkung verhindert (vergl. Seite 108 f.). — Ebenſo weiß

Stahl's Ansichten. Stahl, daß in verſchloſſenen und von Luft befreiten Gefäßen gar keine Verkalkung ſtattfinden kann; ferrum, regulus antimonii, cuprum, plumbum, ne stannum quidem, in exacte occluso et pleno vase non comburuntur, ſagt er in ſeinem Specimen Becherianum, und in ſeinen »Gedanken und Bedenken von dem Sulphure« hebt er hervor, daß ſelbſt der Körper, welchen er nahe als reines Phlogiſton betrachtet, der Kienruß, bei abgehaltener Luft nicht verbrenne. Dies beruht nach ihm darauf, daß der Stoff fehlt, an welchen das Phlogiſton treten kann, mit deſſen Abſcheidung aus dem verbrennlichen Körper die Verbrennung und Verkalkung verknüpft iſt; aber Stahl hebt ausdrücklich hervor, daß die Luft hierbei keine Verbindung mit dem verbrennlichen Körper eingeht, denn ob die erſtere überhaupt eine chemiſche Verbindung eingehen könne, ſei nicht ausgemacht. Nachdem Stahl in dem Specimen Becherianum von den Körpern geſprochen hat, welche brennbare Verbindungen bilden können, meint er: aliter sese habet cum aëre, de quo non ita exquisite constat, an revera, sive mixtiones sive compositiones, ingrediatur. Der Zutritt der Luft bei der Verbrennung ſei nothwendig, aber der Antheil, welchen ſie daran nehme, ſei paſſiver Art, und könne ebenſowohl durch Waſſerdampf geleiſtet werden, mittelſt deſſen ſich gleichfalls die Flamme anfachen laſſe: ita ad flammam formandam absolute opus est aëre, aut ad minimum, aëris instar, elastice expanso halitu atque flatu aqueo. Verbrennung mit Feuererſcheinung iſt nach Stahl nur ein beſonderer Zuſtand des ſich ausſcheidenden Phlogiſtons, wenn ſich die kleinſten Theilchen deſſelben in einer raſchen Bewegung befinden, die von Stahl als ein motus verticillaris bezeichnet wird. Die Luft wirkt alſo bei der Verkalkung allgemein, indem ſie das entweichende Phlogiſton aufnimmt, bei eigentlichen Verbrennungen aber, indem durch ſie zugleich den kleinſten Theilchen des Phlogiſtons der motus verticillaris mitgetheilt wird; das drückt Stahl, nach den Fundamentis chemiae dogmaticae et rationalis, auch ſo aus: Aër excitat motum aetheris seu flammam, und nur in dieſem Sinne heißt die Luft bei ihm auch die Seele des Feuers: Aër ignis est anima; hinc, sine aëre nihil potest accendi vel inflammari.

Boerhave's Anſichten. In ähnlicher Weiſe erklärte Boerhave in ſeinen Elementis Chemiae (1732) die Nothwendigkeit des Luftzutritts zur Unterhaltung der Verbrennung. Auch nach ihm wirkt hier die Luft nur mechaniſch; von allen Seiten ſich zudrängend, wirke dieſe auf den brennbaren Körper ſo ein, daß alle ſeine

kleinſten Theilchen in heftige Bewegung und ſtarke Reibung kommen müſſen. Boerhave berechnet das Gewicht der Luftſäule, welche auf eine mit verbrennlicher und angezündeter Subſtanz bedeckte Heerdplatte drückt, und ſucht aus dem Flackern des Feuers nachzuweiſen, daß dieſe Luftſäule immer emporgehoben werde und wieder falle, wie ein Hammer auf den Amboß; die hieraus hervorgehende Bewegung und Reibung muß nach ihm ſo lange mit Feuererſcheinung ſtattfinden, bis alles fein Zertheilbare des brennbaren Körpers zerſtört und entfernt iſt. — Den Antheil, welchen die Luft an der Verkalkung der Metalle hat, kennt Boerhave, aber er ſchreibt die Verkalkung der unedlen Metalle an der Luft auf Rechnung gewiſſer ſaliger und ſchwefliger Theile, welche die Metalle angreifen, und an dieſen Theilen ſei die Luft in verſchiedenen Ländern verſchieden reich, einen Ueberfluß daran enthalte ſie auf den Bermudiſchen Inſeln. Salibus et sulphuribus scatet aër. Nonne plumbum, cuprum, ferrum, ab aëris contactu motuque, assidue et cito, vertuntur in flores, calcem, scobem? hinc in ferruginem, aeruginem, cerussam abeunt? — — In America aër adeo efficax est rodendo, ut tegulas aedium, lapidea corpora, metalla fere omnia consumat; ut Britanni de aëre Bormudensi uno ore testantur. Boerhave's Ansichten.

So blieb die richtige Erklärung, in welcher Weiſe die Luft an der Verbrennung und Verkalkung Antheil nimmt, verkannt; in falſchen Anſichten erſchöpfte man ſich, und wenn je einmal ein Chemiker eine richtigere Auslegung des Vorganges andeutete, ſo blieb ſeine Meinung unbeachtet. Wo nicht geradezu falſche Erklärungen über dieſen Gegenſtand gegeben ſind, da beſchränken ſich die Schriftſteller bis zu dem letzten Viertel des 18. Jahrhunderts auf die einfache Angabe der Thatſache, daß Luftzutritt zur Verbrennung nothwendig iſt. Die Wirkung der Lufttheilchen auf die brennbaren Beſtandtheile eines verbrennlichen Körpers iſt es z. B. nach Hales, in ſeinen Vegetable Staticks (1727), was das Feuer hervorbringt, ohne daß indeß das Wie? angegeben wäre: The action and the reaction of the aereal and sulphureous (phlogiſtiſchen) particles is, in many fermenting mixtures, so great, as to excite a burning heat, and in others a sudden flame; and it is, we see, by the like action and reaction of the same principles, in fuel and the ambiant air, that common culinary fires are produced and maintained. Hales' Anſic

Es ſtimmten alſo die Chemiker in Bezug auf die Conſtitution der

...dauernde Ver-
...ung der Wir-
... der Luft bei
... Verbrennung
... Verkalkung.

Metalle und auf die Verkalkung, was zugleich die Theorie der Verbrennung überhaupt in sich einschloß, seit 800 etwa darin überein, daß die Verkalkung der Metalle auf einer Austreibung gewisser Theile beruhe, welche im Anfang bald als schweflige, bald als feuchte bezeichnet werden, bis Stahl die Verkalkung als die Austreibung des Phlogistons hinstellte, und das regulinische Metall als eine Verbindung von Metallkalk und Phlogiston ansehen ließ. Fast allgemein anerkannt wurde sodann nach Stahl, die Luft wirke nur in der Art, daß sie zur Aufnahme des Phlogistons diene, welches, ohne einen solchen es aufnehmenden Körper vorzufinden, nicht aus der verbrennlichen Substanz austreten könne, und nebenbei bringe die Luft noch die feine Zertheilung des Phlogistons und sein Erscheinen im glühenden Zustande hervor. Unbeachtet blieben die Beobachtungen, welche noch eine andere Wirkung der Luft bei der Verkalkung anzudeuten schienen, wie z. B. die Wahrnehmung, welche Hales in seinen Vegetable Staticks (1727) mittheilte, daß Blei, welches zu Mennige verkalkt ist, bei starker Hitze eine große Menge Luft entweichen läßt; lediglich nach der Annahme, daß nur soviel Metall sich verkalken kann, als Luft vorhanden ist, um das aus dem Metall in der Hitze entweichende Phlogiston aufzunehmen, wurden die Versuche von Beccaria (1759) erklärt, daß Zinn und Blei, in verschlossenen Gefäßen erhitzt, um so mehr Kalk geben, je größer der übrige leere Raum in den Gefäßen noch war. Keinen Anstoß nahm man an der Erscheinung, daß der Metallkalk, der Bestandtheil, schwerer wiegt, als das Metall, die Verbindung, in welche der erstere eingeht. Das Factum der Gewichtszunahme bei der Verkalkung wurde von den Chemikern immer noch bald mit der Annahme eines Zutritts von Feuermaterie, nach Becher, Boyle und Lemery (Seite 121 ff.), oder eines hypothetischen, nicht näher bezeichneten, Stoffs aus der Luft, wie von Boerhave, Hales (Seite 128 und 127), u. A., bald durch Verwechselung des specifischen Gewichts mit dem absoluten, wie von Stahl's Schülern (Seite 128), zu erklären gesucht; nur die von Rey und Mayow angedeutete Erklärung, durch Annahme einer Luftabsorption, fand damals keine Vertreter. Viele Chemiker gegen 1770 bekümmerten sich gar nicht um die Erklärung dieser Erscheinung, welche noch stets nur als eine zufällige, aber jede Verkalkung begleitende, angesehen wurde; alle metallischen Substanzen, meint Baumé in seiner Chymie experimentale et raisonnée (1773), haben die Eigenschaft, nach der Ver-
...lkung 10 bis 12 Procent schwerer zu wiegen, und ebenso, wie man diese

...achtung der Ge-
...htsverhältnisse.

Gewichtszunahme irrthümlich bei allen Metallen für nicht wesentlich verschieden hielt, betrachtete man sie auch als unerheblich für die Theorie der Verkalkung. Die Verbrennung und Verkalkung konnten die Chemiker nach ihrer Theorie erklären, und das genügte ihnen als Chemikern; die Gewichtsverhältnisse, welche dabei vorkommen, zu untersuchen, wurde als nicht in ihr Gebiet gehörig betrachtet; den Physikern überließ man es, eine Erklärung dafür zu geben, wie ein Körper ein größeres Gewicht zeigen kann, wenn er einen Bestandtheil verloren hat, wie ein Körper überhaupt wechselndes Gewicht zeigen kann. Für um so unerheblicher galt damals die Beachtung der Gewichtsverhältnisse und die Untersuchung, inwiefern sie mit einer Theorie übereinstimmen, als das Gewicht überhaupt für etwas Veränderliches gehalten wurde; in Bezug auf Verkalkung und Reduction der Metalle namentlich stand lange die Ansicht fest, wenn man ein gegebenes Gewicht Metall calcinire und wieder reducire, so erhalte man in der letzten Operation nie die ganze anfänglich angewandte Quantität Metall wieder. Dies hatten schon N. Lemery (Seite 123), Stahl (Seite 127) u. A. behauptet, und Macquer betrachtete es noch 1778 als eine außer allem Zweifel stehende Thatsache. Mit dieser Ueberzeugung von der Veränderlichkeit des Gewichts mußte aber natürlich auch die verbunden sein, eine genauere Beachtung der Gewichtsverhältnisse könne nicht zur Entscheidung über die Theorie der Verbrennung und Verkalkung hinzugezogen werden; die ersteren Erscheinungen überließen also die Chemiker ganz den Physikern, welche ihrerseits nichts damit zu machen wußten, und erst bei der Bekämpfung der Phlogistontheorie durch einen Gelehrten, wie Lavoisier, der zugleich ein geschickter Chemiker und ein gründlicher Physiker war, suchten die Anhänger des phlogistischen Systems für die Gewichtszunahme bei der Verkalkung physikalische Erklärungen zu geben, welche unglücklich genug ausfielen, wie wir weiter unten ausführlicher sehen werden.

Mißachtung der Gewichtsverhältnisse

Ueberblicken wir die Ansichten der bedeutendsten Vertreter der Phlogistontheorie um 1770, so finden wir in Bezug auf Verbrennung, Verkalkung und Constitution der Metalle folgende Meinungen besonders beachtet.

Die Phlogistontheorie in ihrer Ausbildung um 17

Verbrennung und Verkalkung ist Ausscheidung des Phlogistons aus einem verbrennlichen (phlogistonhaltigen) Körper. Das Phlogiston ist ein Grundstoff, der im vollkommen isolirten Zustande nicht darzustellen ist; was man als mehr oder weniger reines Phlogiston betrachtete, werde ich

Phlogistontheorie. ihre Ausbildung um 1770.

unten zusammenstellen, wo ich über die Bekämpfung der Phlogistontheorie zu berichten habe, während welcher die isolirte Darstellung des Phlogiston besonders gesucht wurde. Große Undeutlichkeit herrschte bei den meisten Chemikern jener Zeit darüber, in welchem Zusammenhange das Phlogiston mit der Feuererscheinung bei seiner Ausscheidung steht, indem einige das Feuer nur als eine Qualität des Phlogistons, andere als eine damit in Substanz nach verwandte Materie betrachteten. Wallerius namentlich hielt das Phlogiston für wahre Feuermaterie; auch Macquer, welcher noch zudem das Licht damit identificirte, aber auch glaubte, das Phlogiston lasse sich auch unrein und dann im nicht glühenden Zustand abscheiden. Den Sinn der Deductionen, welche zu jener Zeit über das Verhältniß zwischen Feuer und Phlogiston gemacht wurden, im Auszug wieder zu geben, gelingt mir nicht; lauter unbestimmte und schwankende Ansichten lassen sich nicht in kurzen Sätzen ausdrücken; auf einige bestimmtere Aussprüche werde ich gleich nachher zurückkommen, die erst mit Berücksichtigung von Thatsachen gegeben wurden, welche von der eigentlichen Phlogistontheorie nie anerkannt wurden.

Daß der Gehalt an Phlogiston in einem verbrennlichen Körper mit der Farbe desselben in bedingendem Zusammenhange stehe, wird von Vielen noch angenommen; wir sahen oben, daß schon Albertus Magnus (Seite 99) und Basilius Valentinus (Seite 100) die Farbe eines Metalls von seinem Gehalt an schwefligen (verbrennlichen) Theilen abhängig sein ließen.

Einige waren auch noch der Ansicht, in den Metallen sei außerdem ein mercurialischer Grundstoff enthalten (vergl. Seite 100 ff.), ohne daß jedoch dieser Bestandtheil zu jener Zeit noch besonders berücksichtigt wird.

Die Abscheidung des Phlogistons bei der Verbrennung läßt durch den Rückstand erkennen, mit welchen Substanzen dasselbe in dem verbrennlichen Körper enthalten gewesen war. Daß es in den Metallen sich mit Kalk in Verbindung befindet, wird auf diese Art erkannt.

Ansichten über die Metallkalke.

Ueber die Natur der Metallkalke hatten die Anhänger der Phlogistontheorie um 1770 bis 1780 sehr abweichende Ansichten.

Alle stimmten überein, daß diese Metallkalke, die erdigen Bestandtheile der Metalle, verschieden sind, aber Einige glaubten, dies beruhe nur darauf, daß man die Calcination nicht vollkommen ausführen könne, daß immer noch etwas Phlogiston dem erdigen Bestandtheil anhänge. In dem vor

iedenen Verhältniß des Rückhaltes an Phlogiston zu dem erdigen Bestand- Ansichten über Metallkalke.
il des Metalls sahen mehrere Chemiker, und namentlich Macquer,
Ursache der Verschiedenheit der Metallkalke, und diese glaubten, mit
er vollständigen Austreibung des Phlogistons wäre wahrscheinlich die
ntziehung eines und desselben erdigen Bestandtheils aus allen Metallen
hunden.

Andere glaubten, die Metallkalke seien nicht in Rücksicht auf die noch
ihnen enthaltene Menge Phlogiston verschieden, sondern sie seien wesent-
h verschieden, und zwar seien sie Verbindungen aus denselben entfernteren
standtheilen in verschiedenen Verhältnissen. So stellte Wenzel in seiner Wenzel's Ansich über die Zus mensetzung der talke.
Einleitung in die höhere Chemie« (1773) die Ansicht auf, die Metalle
stehen aus Zerstörbarem durch Feuer (Phlogiston), was Wenzel als den
uflösenden Bestandtheil des Metalls, auch wohl als Schwefel oder
hosphor unterscheidet, und aus Feuerbeständigem (Metallkalk), welches der
begriff der bindenden Bestandtheile sei. Das Feuerbeständige in den
letallen sei aber eine Zusammensetzung aus drei Principien, welche als
irbende Erde, talgähnliche Erde, und Salz bezeichnet werden.
ie erstere sei das Element, welches den Metallkalken die Fähigkeit gebe,
uflösse zu färben; sie mangele in dem Zinn- und Zinkkalk. Die talgähn-
he Erde und das Salz aber, für welche der damit verbundene Begriff sich
ht kurz wiedergeben läßt, seien als Bestandtheile in allen Metallen enthalten.

Noch andere Chemiker betrachteten den feuerbeständigen Antheil der
letalle, die Kalke, geradezu als einfache Körper, ohne sich in solche Spe-
lationen über ihre Zusammensetzung oder etwaige Identität, wie die im
rhergehenden erwähnten, einzulassen. Diese letztere Ansicht vertrat zu
er Zeit hauptsächlich Bergman, welcher zugleich der Erste war, der Bergman's Bes mung des Phl stongehalts der talke.
n relativen Gehalt der verschiedenen Metalle an Phlogiston zu ermitteln
chte. Das Princip, auf welches er diese Untersuchung gründete, haben
ir bereits im II. Theile, Seite 362, kennen gelernt; es ist hier der Ort,
niges Nähere über die Resultate anzugeben.

Nach Bergman's Versuchen werden aus einer neutralen Silber-
ösung 100 Gewichtstheile Silber durch 135 Gewichtstheile Queckſilber
ausgefällt, welche letztere an der ersteren Stelle in die Auflösung übergehen.
In diesen Quantitäten der beiden Metalle muß gleichviel Phlogiston ent-
halten sein; setzen wir die in einer gewissen Quantität Silber enthaltene
Menge Phlogiston = 100, so muß hiernach dieselbe Quantität Queckſilber

rgman's Bestimung des Phlogigehalts der Metalle.

eine Menge Phlogiston, welche durch $\frac{100.100}{135} = 74$ gegeben ist, enthalten. So bestimmte er für mehrere Metalle ihren relativen Gehalt an Phlogiston, auch den absoluten glaubte er, auf sehr ungewisse Annahmen gestützt, finden zu können; ich theile einige seiner Angaben in letzterer Form mit, da sie seine Resultate in ersterer Beziehung einschließen. Nach ihm sind enthalten in 100 Kupfer 2,12 bis 2,34, Zink 1,33, Zinn 0,83, Silber 0,73, Queckſilber 0,54 bis 0,58, Wißmuth 0,42 bis 0,47, Blei 0,31 bis 0,34 Phlogiston.

Bestürzung der Phlogistontheorie.

Aber zu jener Zeit (1782), wo Bergman mit solcher Bestimmtheit Angaben über die Zusammensetzung der Metalle und über ihren Phlogistongehalt machte, war die ganze Annahme, daß die Metalle wirklich diese Zusammensetzung haben, schon heftig angegriffen. Von 1772 an wurde die Erscheinung der Luftabsorption bei der Verkalkung wiederholt und genau beobachtet, und bald wurde gefolgert, daß Verbrennung und Verkalkung nicht auf der Ausscheidung des Phlogistons aus dem verbrennlichen Körper, sondern auf der Vereinigung des verbrennlichen Körpers mit einem Bestandtheil der Atmosphäre, dem Sauerstoff, beruhe. Priestley, Bayen, Lavoisier, Scheele waren es besonders, welche damals Experimente über diesen Gegenstand anstellten; Lavoisier allein zog aus den Resultaten dieser Versuche die Schlußfolgerungen, welche bald als richtig anerkannt wurden, und mit deren Annahme der Sturz der phlogistischen Theorie verbunden war.

iestley's Versuche er die Luftabsorpn bei der Verkalkung.

Priestley beschrieb in seinen Observations on different Kinds of Air (1772) mehrere Versuche, nach welchen Luft verschwindet, wenn man in abgeschlossenen Räumen Zinn und Blei verkalkt. Allein er betrachtete in keiner Weise die Luftabsorption als die Verkalkung oder die dabei stattfindende Gewichtszunahme bedingend; die Verkalkung erklärte er sich nach der phlogistischen Theorie, die Gewichtszunahme beachtete er nicht.

voisier's erste Arten über die Gewichtszunahme bei er Verbrennung.

In demselben Jahre begann Lavoisier seine Arbeiten über diesen Gegenstand. Es sind diese für den Totalzustand unserer Wissenschaft von so großer Wichtigkeit, daß sie bereits im I. Theil, Seite 305 bis 311, besprochen werden mußten. Ich will zu dem dort Gesagten hier nur noch einige nähere Angaben über die allmälige Ausbildung von Lavoisier's Ansichten und über den Zusammenhang seiner Untersuchungen mit denen anderer Chemiker nachtragen.

In seiner ersten Mittheilung, welche Lavoisier über die Verbrennungstheorie machte (in der Note, welche er 1772 bei der Akademie niederlegte), hob er als die eigentliche neue Entdeckung hervor, daß Schwefel und Phosphor bei der Verbrennung Gewichtszunahme zeigen. In der That war diese Erscheinung bisher nur für die Verkalkung der Metalle constatirt worden. Als weitere Entdeckung berichtet er gefunden zu haben, daß die Gewichtszunahme bei Schwefel und Phosphor von der Absorption einer großen Menge Luft herrühre, welche sich mit den Dämpfen jener verbrennlichen Substanzen verbinde. Die Ursache der Gewichtsvermehrung bei Verbrennung des Schwefels und Phosphors scheine ihm dieselbe sein zu müssen, welche auch bei der Verkalkung von Metallen thätig sei, und in der That habe sich aus Bleiglätte bei ihrer Reduction eine große Menge Luft entwickelt. Lavoisier's erste Arbeiten über die Gewichtszunahme der Verbrennu

Soviel sich aus der kurzen Mittheilung Lavoisier's entnehmen läßt, waren also seine Kenntnisse über die Verbrennung und Verkalkung damals (1772) folgende: Inwiefern das Phlogiston dabei wirksam ist, erörtert er nicht; hingegen spricht er geradezu aus, daß die dabei stattfindende Gewichtszunahme von Luftabsorption herrühre. Unentschieden bleibt auch, ob er die Verbrennung als wesentlich auf dieser Luftabsorption beruhend ansah, oder ob er die letztere nur als einen begleitenden Umstand betrachtete; in diesem Falle wäre seine damalige Ansicht mit der von Rey (Seite 132) übereinstimmend. Endlich glaubte Lavoisier damals, die atmosphärische Luft werde ganz, nicht nur ein Theil derselben, bei der Verbrennung absorbirt, und als die Luft, welche im Bleikalk enthalten sei, scheint er sogar die Kohlensäure zu betrachten, welche sich ihm bei der Reduction der Bleiglätte (mit kohlehaltigen Substanzen) ergeben hatte.

Diese Ansichten bedurften also noch mancher Verbesserungen. Die nächsten Arbeiten, welche die Hauptsache bestätigten und zur Berichtigung der Verbrennungstheorie beitrugen, wurden 1774 bekannt. Lavoisier setzte in diesem Jahre außer Zweifel, daß die Gewichtszunahme bei der Verkalkung dem Gewicht der absorbirten Luft genau gleich ist. In demselben Jahre wurde die frühere Ansicht, wonach Reduction der Metalle auf Zuführung von Phlogiston beruhe, durch Bayen*) erschüttert, welcher zeigte, Bayen über duction ohne von Phlogis

*) Pierre Bayen war 1725 zu Chalons sur Marne geboren; er erlernte die Pharmacie zu Paris, wo er sich bald so auszeichnete, daß ihm die In-

Ansichten über Reactionen ohne Zutritt von Phlogiston.

daß Queckſilberkalk ſich durch bloße Temperaturerhöhung, ohne Zuſatz von phlogiſtonhaltigen Subſtanzen, reduciren laſſe, wobei eine Luftentwickelung ſtatt habe. Das entſtehende reguliniſche Queckſilber wiege weniger, als der angewandte Queckſilberkalk; dieſer Gewichtsverluſt entſpreche dem Gewichte der ſich entwickelnden Luft. Bayen ſchloß hieraus, daß man entweder die Lehre vom Phlogiſton ſehr einſchränken, oder zugeben müſſe, der Queckſilberkalk ſei kein wahrer Kalk, oder es gebe Kalke, welche ohne Zutritt von Phlogiſton reducirt werden können.

Widerlegung der phlogiſtiſchen Theorie durch Lavoiſier.

Die Entdeckung des Sauerſtoffgaſes, welche gleichfalls 1774 durch Prieſtley geſchah und Lavoiſier'n bekannt wurde, leitete den Letztern endlich dazu, die Verbrennung nur als die Vereinigung eines verbrennlichen Körpers mit Sauerſtoff zu betrachten; nach mehreren Unterſuchungen über die Verbrennung einzelner Subſtanzen (vergl. S. 306 bis 311 im I. Theile) entwickelte er dieſe Anſichten in einigen größeren Abhandlungen »über die Verbrennung« (1778) und »über das Phlogiſton« (1783); er widerlegte hier die Annahme eines beſondern Principes der Verbrennlichkeit, und begründete eine neue Theorie über die Conſtitution der Metalle und der anderen verbrennlichen Körper. Während Stahl dieſe als Phlogiſtonverbindungen angeſehen hatte, welche bei der Verbrennung ſich zerlegen, betrachtete Lavoiſier die Metalle, den Schwefel, den Phosphor, die Kohle als unzerlegbare Subſtanzen, welche bei der Verbrennung eine Verbindung (mit Sauerſtoff) eingehen.

Vertheidigung der Phlogiſtontheorie.

Lavoiſier's Anſichten fanden bald Beachtung, aber zunächſt auch vielfachen Widerſpruch, wenn gleich einzelne der wichtigſten Erſcheinungen, auf welche dieſe Anſichten gegründet waren, auch von einigen Anhängern der phlogiſtiſchen Theorie beſtätigt wurden. So bewies namentlich Scheele in ſeiner »Abhandlung von Luft und Feuer« 1777, daß das Sauerſtoffgas

ſpection der Feld-Artillerie des franzöſiſchen Heeres während des ſiebenjährigen Krieges übertragen wurde. Nachher widmete er ſich ausſchließlich der Chemie, und führte namentlich eine große Arbeit über die Mineralquellen Frankreich's aus. Er war Mitglied des Nationalinſtitutes, und ſtarb 1797. Gemeinſchaftlich mit Meuelle und Chaptal publicirte er 1781 Recherches chymiques sur l'étain, faites et publiées par ordre du gouvernement; ſeine anderen Abhandlungen finden ſich in dem Journal de Physique und den Annales de Chimie.

ei der Verbrennung verſchwindet, und daß bei der Reduction der edlen Metalle Sauerſtoff frei wird (vergl. den Abſchnitt über Sauerſtoff in dieſem Theile). Heftig bekämpft wurde aber Lavoiſier's Syſtem von den meiſten der bisherigen Autoritäten in der Chemie, welche unfähig waren, ſich von dem ſo lang gehegten Begriffe des Phlogiſtons auf einmal loszureißen und ſich mit einer ihnen ganz neuen Unterſuchungsweiſe, der quantitativen, zu befreunden. Macquer erklärte ſich von Anfang an dagegen, ebenſo Baumé, Demachy und Guyton de Morveau, beſonders heftig aber beſtritt fortwährend die neueren Anſichten de la Metherie *), welcher als Redacteur der damalig bedeutendſten naturwiſſenſchaftlichen Zeitſchrift in Frankreich, des Journal de Physique, eine nicht geringe Autorität ausübte. In England erklärten ſich Watſon, Prieſtley, Kirwan, in Schweden Bergman und Scheele gegen die antiphlogiſtiſche Theorie; in Deutſchland fand Stahl's Lehre an allen Chemikern Vertheidiger. Erſt gegen das Jahr 1790 änderte ſich die Meinung der Chemiker im Allgemeinen; ich werde weiter unten, bei Betrachtung des Sieges der antiphlogiſtiſchen Theorie, die erſten Anhänger derſelben und den Uebertritt ihrer bedeutenderen Gegner zu ihr ausführlicher beſprechen. Hier wollen wir zunächſt betrachten, in welcher Weiſe die Anhänger des phlogiſtiſchen Syſtems dieſes gegen Lavoiſier's Reform zu vertheidigen ſuchten. Vertheidigung Phlogiſtonthe

Die Anhänger der phlogiſtiſchen Theorie verſuchten dieſes, entweder indem ſie die Erfahrungen, auf welche Lavoiſier ſein Syſtem gegründet hatte, leugneten, oder indem ſie ſie auf eine Lavoiſier's Art entgegengeſetzte zu erklären ſuchten, oder indem ſie ſeiner Erklärungsweiſe lediglich Einwürfe machten, um ſie mindeſtens als ebenſo unvollkommen wie die Phlogiſtontheorie erſcheinen zu laſſen, oder endlich indem ſie Erklärungen aufzufinden ſich beſtrebten, in welchen Lavoiſier's Anſichten mit den Lehren der Phlogiſtontheorie vermittelt ſeien.

*) Jean Claude de la Metherie war 1743 zu Clayette bei Maçon geboren. Er widmete ſich der Medicin, beſchäftigte ſich aber hauptſächlich mit der Chemie, der Phyſik und der Naturgeſchichte. Er ſtarb 1817. Die Redaction des Journal de Physique führte er ſeit 1785; von ſeinen anderen zahlreichen Schriften nennen wir hier nur als der Chemie angehörig ſeinen Essai sur l'air pur (Sauerſtoffgas; 1785), und ſeine Bearbeitung von Bergman's chemiſchem Mineralſyſtem, welche 1792 unter dem Titel Sciagraphie minérale erſchien.

Bestreitung der Fundamentalversuche Lavoisier's.

Die erstere Richtung, nämlich die Fundamentalversuche des Lavoisier'schen Systems zu leugnen, wurde am frühesten und am erfolglosesten versucht. Ich kann hier nicht alle Einzelnheiten aufführen, wie weniger geschickte Chemiker als Lavoisier andere Resultate in ihren Versuchen erhielten als dieser; wie bestimmt mitunter die Widersprüche waren, mag man aus Baumé's Versicherung (1776) ersehen, daß sich der Queckſilberkalk gar nicht durch die bloße Hitze reduciren lasse, sondern daß er dabei unverändert sublimire, aus Gren's Angabe (1790), welcher gefunden zu haben glaubte, daß der rothe Queckſilberkalk, wenn er in offenen Gefäßen calcinirt worden sei, bei seiner Reduction in verschlossenen Gefäßen keine Spur von Sauerstoff entwickele, und daß überhaupt in keinem frisch bereiteten Metallkalke Luft enthalten sei, sondern nur in länger aufbewahrtem. Solche Widersprüche gegen die Resultate gut angestellter Versuche konnten indeß nie einen nur irgend anhaltenden Einfluß haben; viele Chemiker suchten deßhalb, statt die neueren Experimente über Verbrennung und Verkalkung zu bestreiten, sie nur anders als Lavoisier, und zwar mit den Grundsätzen der phlogistischen Theorie im Einklang, zu erklären.

Erklärung der Nichtzunahme der Verkalkung nach phlogistischen Ansichten.

Diese Erklärungen der Phlogistiker nahmen sich vorzüglich die Gewichtszunahme bei der Verkalkung der Metalle zum Gegenstand, und zwar suchte man hier zuerst lediglich zu zeigen, daß diese Erscheinung statthaben könne, ohne daß die Phlogistontheorie dadurch gestürzt werde. Man sah fast allgemein hier ganz ab davon, daß bei der Verkalkung Luft absorbirt wird; man suchte nur einen Begriff dafür zu geben, wie ein Körper (ein Metall) schwerer werden kann, wenn er einen Bestandtheil (das Phlogiston) verliert.

Annahme der negativen Schwere des Phlogistons.

Diese Bestrebungen führten die Anhänger der alten Phlogistontheorie, welche sich zu keiner Concession zu Gunsten der neueren Ansichten verstehen wollten, auf die berüchtigte Annahme, das Phlogiston sei ein mit negativer Schwere begabter Körper; wie andere Stoffe eine Anziehung gegen die Erde hin zeigen, so habe das Phlogiston ein Bestreben, sich von der Erde weg zu entfernen; verbinde man also Phlogiston mit einem Körper von bestimmtem Gewichte, so gravitire dieser jetzt weniger gegen die Erde nach Maßgabe des ihm zugesetzten Phlogistons; er werde absolut leichter.

Diese Theorie ist nicht ganz so aus dem Stegreif bei der Vertheidigung der Phlogistontheorie aufgestellt worden, wie es gewöhnlich angenommen wird; sie ist weiter nichts als der letzte Sprößling der alten philosophischen Ansichten über das Feuer als Element, und zugleich die Frucht der verworrenen

Ideen, welche man über das Verhältniß zwischen Feuermaterie und Phlogiston hatte. Das Feuer galt schon den älteren Philosophen als diejenige Substanz, welche, an und für sich ihre Stelle am weitesten von der Erde weg, noch über dem Aether, einnehmend, auch ein Bestreben habe, sich von der Erde weg zu entfernen; in demselben Sinne betrachteten es die Scholastiker als ein absolut leichtes Element (vergl. Theil II., S. 271). Die Erklärung des Cardanus, daß die Metalle bei der Verkalkung schwerer werden, weil sie dabei die himmlische Wärme, das reine Feuerelement, verlieren (vergl. S. 119), gründete sich schon auf die Annahme einer absoluten Leichtigkeit der Feuermaterie, und Rey bestritt deßhalb schon (vergl. S. 131), daß es überhaupt einen absolut leichten oder negativ schweren Körper gebe. — Unter den Phlogistikern betrachteten nun viele (vergleiche Seite 142) das Phlogiston als eine dem Elementarfeuer entsprechende Substanz, und die Verbrennung als eine Abscheidung des letztern, wenn gleich Stahl sich gegen diese Vermengung der Begriffe ausgesprochen hatte (vergleiche Seite 112). Stahl's nächste Nachfolger erklärten sich zwar offen dagegen, dem Feuer, wenn man es als einen Bestandtheil der Körper betrachten wolle, eine absolute Leichtigkeit in dem oben angegebenen Sinne beizulegen (Juncker z. B. thut es geradezu in seinem Conspectus chemiae, 1730); aber die Leichtigkeit, mit welcher durch eine solche Annahme die Gewichtsverhältnisse bei der Verkalkung sich erklären lassen, verführte doch bald viele Chemiker dazu. So schrieb schon H. Th. Scheffer in den Abhandlungen der Stockholmer Akademie für 1757 dem Phlogiston negative Schwere zu, und derselben Annahme bediente sich der Dijoner Akademiker Chardenon 1769, also ehe die Phlogistontheorie ernstlich bestritten wurde, um die Gewichtszunahme der Metalle bei der Verkalkung zu erklären. Eine hauptsächliche Stütze gewann diese Hypothese an Guyton de Morveau, welcher mittelst ihrer in seinen Digressions academiques (1772) für jene Erscheinung eine Theorie zu geben suchte. Seine Ansicht hat das Eigenthümliche, daß nach ihr das Phlogiston nicht als eine absolut leichte, sondern nur als eine relativ leichte betrachtet wird; die specifische Schwere desselben sei nämlich geringer als die der Luft. Um anschaulich zu machen, wie durch den Zutritt des Phlogistons zu einem Metallkalke (bei der Reduction) das Gewicht des letztern sich vermindern kann, giebt Guyton de Morveau folgendes Gleichniß. Man bringe an einen Waagebalken zwei Würfel Blei, die sich beide unter Wasser befinden und gleich schwer sind;

Annahme negativen des Phlogist

[illegible]ne der [illegible] Schwere [illegible]logistons.

befestigt man jetzt an dem einen Würfel von Blei ein Stück Kork, so steigt dieser Würfel, er wird leichter, als der andere, obgleich man mit ihm noch etwas verbunden hat. Was der Kork hier in Beziehung zum Wasser ist, das ist das Phlogiston in Beziehung zu der Luft; sein Zutritt läßt die Körper mit geringerer Schwere erscheinen. Guyton beachtete hier nicht, daß in dem Beispiele mit dem Blei das Volum durch das Zufügen des Korks vermehrt wird, daß aber bei der Reduction, der vermeintlichen Zufügung von Phlogiston, das Volum vermindert wird, sofern das entstehende Metall weniger Raum einnimt als der angewandte Metallkalk, und dieser Irrthum wurde bald erkannt, wobei es sich denn nicht bestätigte, was Macquer 1778 von Guyton's Theorie rühmte, »daß sie in einer Art vorgetragen sei, welche auf die fähigsten Köpfe Eindruck machen müsse«. Guyton selbst nahm bald, bei seinem Uebergang zu dem antiphlogistischen Systeme, seine Ansicht zurück. Mit der meisten Hartnäckigkeit wurde die Hypothese von der absoluten Leichtigkeit des Phlogistons in Deutschland vertheidigt, und namentlich Gren *) suchte seit 1786 zu zeigen, daß man ihm eine negative Schwere beilegen müsse, wobei er sich vorzüglich auf die Versuche eines Engländers Fordyce berief, wornach Eis mehr wiegen solle, als das aus ihm entstehende Wasser; den Wärmestoff aber, welcher

---

*) Friedrich Albert Carl Gren war 1760 zu Bernburg geboren, der Sohn eines aus Schweden stammenden Hutmachers. Ursprünglich zum Studium der Theologie bestimmt, widmete er sich der Pharmacie, als ihm der Tod seines Vaters 1775 die zum Studiren nöthigen Hülfsmittel entzog. Er erlernte die Apothekerkunst in Bernburg, und conditionirte 1779 und 1780 in Offenbach und Erfurt. 1782 bezog er die Universität Helmstädt, um Arzneiwissenschaft zu studiren, und setzte dies Studium von 1784 an zu Halle fort, wo er 1786 in der Medicin, 1787 in der Philosophie als Doctor promovirte. In dem letztern Jahre wurde er hier zum außerordentlichen, 1788 zum ordentlichen Professor der Naturwissenschaften ernannt. Er starb 1798. — Sein »Grundriß der Naturlehre« erschien zuerst 1788 (nach seinem Tode wurde die 4. Auflage von Karsten 1801, die 5. von Fischer 1806 herausgegeben); sein »Handbuch der gesammten Chemie« zuerst 1787–1796 (die 3. Auflage gab Klaproth 1806–1807 heraus); von seinem »Grundriß der Chemie« die erste Abtheilung 1796 (die Fortsetzung gab Karsten 1800, die 3. Auflage Bucholz 1809 heraus). Das »Journal der Physik« gab er von 1790 bis 1794 heraus, und setzte es von 1795 bis 1798 als »Neues Journal der Physik« fort. 1798 gründete er die »Annalen der Physik«, welche nach ihm Gilbert herausgab, und seit 1825 Poggendorff fortsetzt.

hiernach absolut leicht sei, betrachtete Gren als den Hauptbestandtheil des Phlogistons, in welchem außerdem noch Lichtstoff enthalten sei. Dieser Ansicht traten mehrere Chemiker bei, so z. B. Wiegleb noch 1791. Aber in Deutschland wurde die Unhaltbarkeit derselben gleichfalls bald eingesehen; auch die Mathematiker nahmen sich hier der Sache an, und obgleich einige von ihnen, z. B. K. Chr. Langsdorff, die Beilegung einer negativen Schwere von ihrem Standpunkte aus zu rechtfertigen suchten, zeigten andere, namentlich J. T. Mayer und Fr. Hindenburg, die Unzulässigkeit derselben mit siegreichen Gründen. Gren selbst mußte 1791 diesem letztern Urtheil beistimmen.

Annahme negativen S des Phlogis

Andere Anhänger der Phlogistontheorie bestrebten sich, diese zu vertheidigen, indem sie einige der Einwürfe zu erledigen suchten, mit welchen Lavoisier ihr System bekämpfte, und indem sie außerdem dem Lavoisier'schen System Einwürfe machten. In diesen Beziehungen sind zwei Punkte hauptsächlich wichtig geworden; Lavoisier wandte den Phlogistikern ein, daß sie in ihren Erklärungen ein ganz hypothetisches, nicht darstellbares, Wesen interveniren lassen; die Phlogistiker suchten also das Phlogiston direct nachzuweisen, und verschiedene Chemiker glaubten es in verschiedenen Substanzen, zuletzt die meisten im Wasserstoff, zu finden; mit der Annahme dieser letztern Ansicht verband sich bei den Phlogistikern der Einwurf gegen die Anhänger des Lavoisier'schen Systems, daß diese damals (bis zu 1783) nicht erklären konnten, wie sich Metalle bei ihrer Auflösung in Säuren verkalken, wenn hierbei eine Wasserstoffgasentwickelung stattfinde, und woher in diesem Falle der Wasserstoff stamme. — Diese beiden Punkte, welche zur Erledigung des Streites über das Phlogiston Vieles beitrugen, haben wir jetzt genauer durchzugehen.

Versuche Darstellung Phlogistons, Einwürfe g Lavoisier au Verkalkung Metalle du Säuren.

Indem Stahl die gröberen Begriffe, daß ein vorzüglich brennbarer Körper, der Schwefel, die Ursache der Brennbarkeit aller verbrennlichen Substanzen sein solle, vollends beseitigte, hütete er sich wohl, einen ähnlichen Fehler zu begehen wie seine Vorgänger, und einen bestimmten brennbaren Körper mit dem Principe der Brennbarkeit zu identificiren. Niemals giebt er an, das Phlogiston vollkommen isolirt erhalten zu haben; er macht nur Körper namhaft, in welchen es vorzugsweise reichlich enthalten sei; am reinsten glaubte er es im Ruß aus Oelen darstellen zu können (vergl. S. 113). Später glaubten andere Chemiker, daß es in einigen Substanzen in noch reinerer Gestalt auftrete, Macquer z. B. hielt die Dämpfe sehr langsam

verbrennender Kohlen (Kohlenoxydgas) für »ziemlich freies, reichliche einfaches Phlogiſton«. Am wichtigſten aber, und am vollſtändigſten geführt wurde die Anſicht, daß das Phlogiſton mit dem Waſſerſtoffga tiſch ſei, und die hierauf gegründete Erklärung der Verkalkung durch S

rkalkung der talle durch Säuren.

Daß die Säuren auf die Metalle eine ähnliche Wirkung ausüb das Feuer, war von einigen derſelben ſchon früher erkannt, namentli der Salpeterſäure. Schon Raymund Lull vergleicht die Einwirku Salpeterſäure und des Königswaſſers geradezu mit der des Feuers aqua dicitur aqua ignis, quia comburit et cremat aurum et arg melius, quam ignis elementalis facere potest, ſagt er in ſeinem mentum; er nennt hier auch die Producte der Einwirkung der Salpet auf Metalle geradezu calces, die Salpeterſäure ſelbſt heißt bei ih aqua calcinativa. — Ebenſo bezeichnet Albertus Magnus in Schrift Compositum de compositis die Einwirkung der Salpeterſä die Metalle: Mercurium et Martem calcinat, convertit in calces. in dem 14. Jahrhundert kommt dieſe Bezeichnung noch häufig v wird in der Practica des Odomar (um 1450) das Königswaſſe calcinationis omnium metallorum genannt. Dieſe Analogie zwiſch Wirkungen des Feuers und der Säuren auf die Metalle wurde ſpä niger berückſichtigt; bei der Begründung des phlogiſtiſchen Syſtems Stahl nur die Verkalkung durch Feuer, nicht die durch Säuren gehende; während er für die erſtere annahm, es habe dabei eine Ausſc des in dem Metall enthalten geweſenen Phlogiſtons ſtatt, glaubte bei der Einwirkung der Säuren das Phlogiſton keineswegs ganz a den werde; denn er nahm an, die Säuren verbinden ſich nicht vom Phlogiſton befreiten Metallkalken (vergl. über die Conſtitution de Seite 78 f.). Was das Aufbrauſen, was die Entwickelung von ſtoffgas angeht, ſo fanden dieſe Erſcheinungen damals wenig Be Allein ſpäter wurde dargethan, daß ſich eine Säure nie mit einem als ſolchem, ſondern nur mit dem Metallkalke deſſelben vereinigt. ſich hierbei natürlich die Frage auf, was aus dem Phlogiſton des wird, wenn eine Säure aus dem letztern den Metallkalk an ſi Dieſe Frage beantworteten die Anhänger der phlogiſtiſchen Theorie,

chtung des ſſerſtoffs als Phlogiſton.

ſie das bei der Löſung von Metallen in Säuren ſich entwickelnde ſtoffgas für das freiwerdende Phlogiſton ſelbſt hielten.

Schon 1700 erklärte N. Lemery das bei der Auflöſung vo

Betrachtung Waſſerſtoffs Phlogiſton.

s Schwefelſäure entweichende Gas für den ſchwefligen (brennbaren) Be-
andtheil des Metalles (vergl. bei Waſſerſtoff). Im Zuſammenhange mit
em ganzen phlogiſtiſchen Syſteme wurde indeß das Waſſerſtoffgas als
hlogiſton erſt von Cavendiſh betrachtet, dem erſten Chemiker, welcher
eſes Gas genauer unterſuchte. Ich habe in dem I. Theil, Seite 232,
ine Meinungen über dieſen Gegenſtand mitgetheilt. Aber vorzüglich wurde
eſe Anſicht durch Kirwan *) verbreitet, der deßhalb auch im Allgemeinen
s ihr Begründer angeſehen wird. Kirwan entwickelte die Gründe dafür
781 in ſeinen Experiments and Observations on the specific Gravities
nd attractive Powers of various saline Substances, und in den Fort-
etzungen, welche er hierzu noch 1782 und 1783 folgen ließ. Er ſah hier
as Waſſerſtoffgas, oder wie es damals genannt wurde, die leichte entzünd-
are Luft, als Phlogiſton an, welches durch latente Wärme in den gasför-
igen Zuſtand übergegangen ſei; in den Metallen iſt nach ihm Metallkalk
nd Waſſerſtoff (Phlogiſton) enthalten; letzterer wird frei, wenn das Metall
löſt wird und ſich die Säure mit dem Metallkalke verbindet; er entwickelt
ch entweder iſolirt im Gaszuſtande, oder er verbindet ſich mit einem Theile
er zur Löſung angewandten Säure und phlogiſtiſirt ſie; er bildet im letz-
en Falle mit Schwefelſäure z. B. phlogiſtiſirte Schwefelſäure (ſchweflige
äure), mit Salpeterſäure phlogiſtiſirte Salpeterſäure (ſalpetrige Säure).
ügt man Waſſerſtoff dem Metallkalke wieder hinzu, ſo erhält man wieder

*) Richard Kirwan war gegen 1750 in Irland geboren. Er ſtudirte Rechtswiſſenſchaften, und lebte einige Zeit als Advocat in London; erſt ſpäter widmete er ſich den Naturwiſſenſchaften. 1779 wurde er Mitglied der Royal Society. 1790 kehrte er nach Irland zurück, wo er Präſident der Royal Irish Academy wurde. Er ſtarb 1812. Ihm zu Ehren nannte ſich die chemiſche Geſellſchaft zu Dublin die Kirwan'ſche. Außer ſeinen obengenannten Experiments and Observations (von denen eine deutſche Ueberſetzung 1785 erſchien) ſchrieb er noch für die Chemie ſeinen ſpäter zu beſprechenden Essay on Phlogiston and the Constitution of Acids (1787) und mehrere Abhandlungen in die Philosophical Transactions und die Transactions of the Royal Irish Academy. Außerdem trat er noch mit Erfolg als Schriftſteller in den philoſophiſchen Wiſſenſchaften auf, auch in der Geologie und Mineralogie, und gab in ſeinen Elements of Mineralogy (1784; deutſche Ueberſetzungen 1784 und 1785), zugleich eine Anleitung zur chemiſchen Zerlegung der Mineralien. Unter dem Titel »Kirwan's phyſikaliſch-chemiſche Schriften« gab Crell 1783—1801 Ueberſetzungen der vorſtehenden Werke und anderer Abhandlungen von Kirwan heraus.

Betrachtung des Waſſerſtoffs als Phlogiſton.

reguliniſches Metall; dies erklärt Prieſtley's Beobachtung, welcher 1782 zuerſt wahrnahm, daß Metallkalke, wenn man ſie in Waſſerſtoff erhitzt, unter Verſchwinden des letztern wieder zu reguliniſchem Metall werden. Kirwan's Anſicht, die namentlich durch Prieſtley's eben angeführten Verſuch große Beſtätigung zu erhalten ſchien, fand vielen Beifall, und wenn auch einige Chemiker nicht geradezu mit ihm den Waſſerſtoff und das Phlogiſton für identiſch hielten, ſo gaben ſie doch zu, daß der erſtere viel von dem letztern enthalten müſſe. In Deutſchland vertheidigte Kirwan's Meinung hauptſächlich Wiegleb, welcher 1784 eine Abhandlung darüber publicirte: es beſtritt ſie Göttling, welcher den Waſſerſtoff nicht für Phlogiſton halten wollte, weil der erſtere in Vitriolöl oder Salpeterſäure gelöst dieſe nicht phlogiſtiſire, ſie nicht in ſchweflige oder ſalpetrige Säure verwandle. Allein Kirwan's Anſicht verlor erſt dann an ihrer Autorität, als auch die Antiphlogiſtiker die Erſcheinungen deuten konnten, für welche bisher nur Kirwan's Theorie eine Erklärung gab.

Erklärung der Waſſerſtoffgasentwickelung aus Metallen durch Lavoiſier.

Den Antiphlogiſtikern wurde dies erſt möglich, als Cavendiſh 1783 die Entdeckung gemacht hatte, daß bei der Vereinigung von Waſſerſtoff und Sauerſtoff ſich Waſſer bildet. Lavoiſier beſtätigte ſogleich, daß das Waſſer wirklich aus Waſſerſtoffgas und Sauerſtoffgas zuſammengeſetzt iſt, und gab 1785 eine vollſtändige Erklärung der Erſcheinungen, welche bei der Löſung von Metallen in Säuren ſtatthaben. Allen dieſen entſprach ſeine Theorie, daß die Metalle einfache Körper ſeien, und daß ihre Verkalkung auf der Vereinigung mit Sauerſtoff beruhe; der Sauerſtoff, der den Metallen zutritt, wenn ſie in Säuren gelöſ't werden, ſtammt, wie Lavoiſier damals zeigte, bald von der Säure, und dann entwickelt ſich eine niedrigere Oxydationsſtufe des Radicals dieſer Säure, bald von dem als Löſungsmittel der Säure vorhandenen Waſſer, und dann entwickelt ſich deſſen anderer Beſtandtheil, Waſſerſtoffgas.

Ausbildung der antiphlogiſtiſchen Theorie um 1785.

Mit der Entdeckung der Zuſammenſetzung des Waſſers ſtand das antiphlogiſtiſche Syſtem ausgebildet da. Faſſen wir die Hauptpunkte deſſelben, wie ſie Lavoiſier entwickelte, nochmals zuſammen, um ſie mit den abweichenden Anſichten der anderen Chemiker vergleichen zu können, ſo finden wir ſie in Folgendem: das Phlogiſton exiſtirt nicht: Verbrennung iſt nicht Abſcheidung des Phlogiſtons, ſondern Vereinigung mit Sauerſtoff: das Sauerſtoffgas beſteht aus einer wägbaren Grundlage, die durch Aufnahme von vielem latenten Wärmeſtoff in Gaszuſtand verſetzt iſt; der Zu-

mit der wägbaren Grundlage des Sauerstoffs an den verbrennenden Kör- Ausbildung d
per oder das sich verkalkende Metall bewirkt die Gewichtszunahme, die sich antiphlogistisch
dabei zeigt; das Freiwerden des bisher im Sauerstoff latent gewesenen Theorie und
Wärmestoffs bringt Erhitzung bis zum Glühen, d. h. die Feuererscheinung
hervor: die Metalle, Schwefel, Phosphor, Kohle u. s. w. sind unzerlegbare
Körper.

Die Lage der Anhänger der phlogistischen Theorie wurde nun eine Anarchie unt
den Phlogistik
critische, was sich am besten aus ihren eigenen Widersprüchen ersehen läßt. Alle stimmen nur darin überein, daß es einen Stoff gebe, welchen man als Phlogiston bezeichnen müsse, allein die einen halten jetzt diesen Stoff für einfach, andere für zusammengesetzt. Alle Phlogistiker erkennen aber jetzt die Gewichtszunahme bei der Verkalkung als eine diesem Proceß wesentlich angehörende Erscheinung an, und suchen dafür in ihren Erklärungen über Verbrennung Rechenschaft zu geben. Was die äußere Erscheinung der Verbrennung, die Feuererscheinung, angeht, so ist die Confusion hier am größten. Die einen glauben, das Feuer sei eine Substanz, die anderen halten es für eine Qualität; von den ersteren betrachten es einige als einen einfachen Körper, andere als einen zusammengesetzten. Alle mögliche Ansichten wurden von den Phlogistikern in dieser Beziehung aufgestellt, welche außer dem Widerspruche gegen Lavoisier nur das gemeinsam haben, daß keine von ihnen mehr mit Stahl's ursprünglicher Lehre übereinstimmt, außer insofern, daß die Verbrennung auf der Abscheidung eines Stoffes, welcher Phlogiston genannt wird, aus dem verbrennlichen Körper beruhe.

Dieser Zustand einer gewissen Anarchie unter den Phlogistikern dauert von 1780 ungefähr bis um 1800. Ich will hier nicht alle Meinungen, welche geäußert wurden, aufzählen; schon die Mittheilung derjenigen, welche der Autorität ihrer Urheber wegen Beachtung verdienen, ist ermüdend genug.

Die Phlogistiker jener Zeit warfen dem Lavoisier'schen Systeme vor, nach demselben werde gar nicht erklärt, weßhalb einige Körper brennen, andere nicht. Um dies zu thun, müsse man nothwendig die Existenz eines Princips der Brennbarkeit, d. h. ein Phlogiston, zugeben. Man sieht, daß es ihnen ebenso schwer fiel, eine gemeinsame Erscheinung ohne die Annahme einer gemeinsamen, und zwar activen, Ursache zuzugestehen, als es den früheren Chemikern schwer gefallen war, die Kausticität ohne die An-

[illegible] Phlogistikern.

nahme eines besondern kaustischen Principes zu erklären: den ersteren ge
nicht die Erklärung, daß die verbrennlichen Körper Affinität zu dem S
stoff gemeinsam haben. — Aus der Verwerfung des Phlogistons, m
die Anhänger der alten Theorie, gehe nun für das Lavoisier'sche
stem eine Menge von Inconsequenzen hervor: bald solle die Kohle, bal
Wasserstoff dieselbe Wirkung hervorbringen, während es doch immer
das Phlogiston sei. Die Phlogistiker hielten sich von solchen Inconse
zen auf eine eigene Art frei. So z. B. suchte Kirwan, wie oben
geben, (1781) zu beweisen, daß der Wasserstoff mit dem Phlogiston
tisch sei: zu gleicher Zeit aber demonstrirte er auch, da die Kohle rei
Phlogiston sei, und da die Kohlensäure aus der Vereinigung der Kohl
dem Sauerstoff sich bilde, so müsse Kohlensäure aus Phlogiston und S
stoff bestehen.

Um über die Unsicherheit der von den letzten Phlogistikern geäuß
Ansicht einen Begriff zu bekommen, braucht man nur folgende Meinu
mit einander zu vergleichen, für welche noch außerdem zu bemerken ist,
ihre Urheber fast alle noch stets Abänderungen an ihnen anbrachten

[illegible]'s Ansicht.

Macquer war 1779 der Ansicht, das Phlogiston sei eine einfache
stanz, es sei mit der Feuermaterie identisch und auf seiner Ausscheidung b
die Verbrennung; die Feuermaterie sei außerdem identisch mit der Lich
terie, und da diese die durchsichtigen Gefäße durchdringe, so erkläre sich
aus die Reduction des Quecksilberkalkes in Glasgefäßen; das Phlog
werde ihm als Licht von dem zur Wärmeentwickelung angewandten
zugeführt. Macquer gestand zu, daß bei der Verkalkung an den
brennenden Körper Sauerstoff trete, dessen Gewicht die Gewichtszun

[illegible]'s Ansichten

des ersteren hervorbringe. — Baumé hingegen betrachtete das Phlog
als eine Verbindung der Feuermaterie mit einer gewissen erdigen Subs
Diese Verbindung könne in unendlich vielen Proportionen existiren, wo
verschiedene Arten von Phlogiston, vom gewichtslosen und reinen Feue
zum schwersten erdigen Phlogiston, entstehen.

Kirwan's Ansichten

In England glaubte Kirwan (1783), das Phlogiston sei ein
facher Körper und mit dem Wasserstoff identisch; nach seiner Ansicht
bei der Verkalkung der Metalle nur ein Theil des in ihnen enthalt
Phlogistons ausgetrieben; mit dem Rest von Phlogiston vereinigt sich
Sauerstoff, durch dessen Gewicht die Metallkalke schwerer werden, und
in ihnen (mit Phlogiston verbunden) als fixe Luft enthalten. Phlogi

und Feuermaterie sind indeß nach ihm zwei verschiedene Dinge. Aber nicht bloß in den Metallkalken ist nach ihm fixe Luft enthalten, sondern auch in allen Säuren. — Anarchie unter Phlogistikern

Ueber Priestley's hauptsächlichste Ansichten habe ich schon in dem I. Theil, Seite 242, berichtet. Seine Meinungen über die Constitution der Metalle und ihrer Kalke sind übrigens in seinen letzten Schriften sehr unklar und verwirrt. Die Verkalkung beruht nach ihm auf Verlust des Phlogistons; zugleich aber nimmt der Metallkalk bei seiner Entstehung Wasser auf; aber Priestley giebt auch an, daß die meisten Metallkalke fixe Luft enthalten. Genaueres darüber werde ich unten bei der Betrachtung seiner letzten Vertheidigung der Phlogistontheorie und in den dort angegebenen Stellen mittheilen. — Priestley's Ansichten.

Cavendish hat seine Ansichten zuletzt in der Abhandlung ausgesprochen, wo er über die Erzeugung des Wassers aus Sauerstoff und Wasserstoff handelt. Nach ihm kann man das Phlogiston als mit Wasserstoff identisch betrachten, und den Sauerstoff als Wasser, welches seines Phlogistons beraubt ist; Wasser ist also die Verbindung aus Sauerstoff und Phlogiston. Bei der Verbrennung scheidet sich das Phlogiston des verbrennlichen Körpers ab und bildet mit dem zur Verbrennung nothwendigen Sauerstoff Wasser, welches mit der Substanz, die in dem verbrennlichen Körper mit Phlogiston verbunden war, sich vereinigen kann. Cavendish's Ansichten.

Scheele's Ansichten müssen wir der Wichtigkeit wegen, welche man ihnen zur Zeit ihrer Aufstellung beilegte, hier nochmals betrachten. Er hielt den Sauerstoff für eine Verbindung von Phlogiston, welches ein einfacher Körper sei, mit Wasser und einer hypothetischen Säure; successive Entziehung des Phlogistons verwandele diese Verbindung in Stickstoff oder fixe Luft, oder Salpetergas, oder Salpetersäure; durch Zuführung von Phlogiston zu derselben entstehe Wärme, und bei Zuführung von noch mehr entstehe Licht. So standen seine Ansichten denen Priestley's geradezu entgegen; man machte gegen die ersteren bald geltend, daß große Inconsequenzen sich in ihnen finden; so z. B. nahm Scheele an, weder das Phlogiston noch der Sauerstoff könne Glasgefäße durchdringen, wohl aber die Verbindung aus ihnen, die Hitze (vergl. auch Thl. I, S. 261). — Scheele's Ansichten.

Bergman stimmte im Allgemeinen Scheele's Meinungen bei. Bergman's Ansichten.

In Deutschland stellte Gren, nachdem die Fundamentalversuche der antiphlogistischen Theorie, welche er anfangs zu leugnen versuchte (vergleiche Seite 148), sich bestätigt hatten und seine Annahme eines negativ schweren Phlogistons gleichfalls nicht haltbar befunden worden war, die Ansicht auf, Gren's Ansich

[illegible] das Phlogiston sei die Basis des Lichtes, und es sei in allen den Körpern enthalten, welche bei der Vereinigung mit Sauerstoff Feuererscheinung zeigen. Die Abscheidung des Lichtes (Phlogistons) bei der Verbrennung liefert einen Bestandtheil des Feuers, der zweite werde durch die frei werdende Wärme des Sauerstoffgases geliefert. Dieses System sollte die phlogistische Theorie mit der antiphlogistischen versöhnen. es that dies in der Weise, daß es alle Verbrennungsprocesse, welche auf einfachen Verwandtschaften beruhen, als die Wirkung doppelter Wahlverwandtschaft hinstellt. — Eine ähnliche Theorie vertheidigte Richter. — Auch Wiegleb, welcher früher Kirwan's Ansicht über die Identität des Phlogistons mit dem Wasserstoff verfochten hatte, trat 1796 der Ansicht bei, Phlogiston sei nichts Anderes als der Lichtstoff. — Damit ziemlich übereinstimmende Meinungen stellte auch Göttling* in seinen Beiträgen zur Berichtigung der antiphlogistischen Theorie (1794 und 1798) auf, ob er gleich aussprach, daß er von der Nichtexistenz des Phlogistons überzeugt sei, behielt er den diesen Begriff, wie ihn Gren, Richter und Wiegleb modificirt hatten bei, und brauchte nur einen andern Namen dafür. Er glaubte gefunden zu haben, daß Phosphor in Sauerstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur nicht leuchte, bei erhöheter Temperatur sich aber in dem Augenblick entzünde, wo er zu leuchten anfange; in Stickgas hingegen leuchte er bei niederer Temp

*) Johann Friedrich August Göttling war 1755 zu Derenburg bei Halberstadt geboren, wo sein Vater Prediger war. Er erlernte die Pharmacie bei Wiegleb in Langensalza und bildete sich nachher (seit 1775) in Weimar weiter aus. In einer dortigen Apotheke beschäftigt, versuchte er sich zugleich mit literarischen Arbeiten. Diese machten ihn bekannter, und der damalige Herzog von Weimar unterstützte ihn durch Ueberweisung der zum Studium nöthigen Hülfsmittel. 1784 bezog Göttling die Universität Göttingen, und bereiste 1787 Holland und England. Nach seiner Zurückkunft wurde er zum Professor der Chemie in Jena ernannt, wo er 1809 starb. Von seinen zahlreichen Schriften nennen wir außer dem oben Angeführten hier nur folgende: »Einleitung in die pharmaceutische Chemie« (1778), »Handbuch der theoretischen und praktischen Chemie« (1798–1800); »Elementarbuch der chemischen Experimentirkunst« (1809). Vieles schrieb er noch über einzelne Gegenstände der technischen Chemie, wie er denn auch Berthollet's Werk über die Farbekunst 1792 in das Deutsche übersetzte. Um die Pharmaceuten mit den Fortschritten der Chemie bekannt zu machen, begründete Göttling das »Taschenbuch für Scheidekünstler und Apotheker« (1780), welches er bis 1802 fortsetzte, von wo an es bis 1818 Buchholz herausgab, 1819 M. Brandes, und dann bis 1829 Trommsdorff.

ratur, ohne Wärme zu entwickeln. Göttling schloß hieraus, das Sauerstoffgas sei aus Sauerstoff und Wärmestoff, das Stickgas aber aus Sauerstoff und Lichtstoff zusammengesetzt; eine brennbare Substanz bestehe allgemein aus ponderabler Grundlage und Lichtstoff, welcher letztere sich bei der Verbrennung mit dem Wärmestoff des Sauerstoffs zu Feuer vereinige, während sich die ponderable Grundlage mit dem Sauerstoff verbinde. — Um die Widersprüche der letzten Vertreter der Phlogistontheorie noch genauer kennen zu lernen, vergleiche man noch ihre verschiedenen Ansichten, was die chemische Constitution des Sauerstoffgases, des Wasserstoffgases, des Stickstoffes, des Wassers und ähnlicher Körper angeht, bei der speciellen Geschichte derselben.

Göttling's A sichten.

Die Uneinigkeit der Phlogistiker unter einander ließ um so mehr die Einfachheit und strenge Consequenz der Lavoisier'schen Theorie hervortreten; durch die Widersprüche der ersteren widerlegten sich ihre Meinungen gegenseitig, und kaum war nach 1785 noch eine ernstliche Bekämpfung derselben durch das antiphlogistische System nöthig. Dazu kam, daß von den bedeutendsten Vertheidigern der phlogistischen Theorie Bergman und Macquer 1784, Scheele 1786 starben; die überlebenden zeigten sich bald als hinter den empirischen Fortschritten der Wissenschaft zurückgeblieben; Widerlegungen des antiphlogistischen Systems, wie diejenigen, welche Monnet*, 1788 — 1790, Baumé zu derselben Zeit, Demachy noch 1794 publicirten, und in denen Alles geradezu geleugnet wurde, was sich ausschließlich nach Lavoisier's Ansichten erklären ließ — konnten jetzt keinen Eindruck mehr machen. Immer mehr nahm die Zahl der Anhänger Lavoisier's zu. Während er im Anfange allein stand und unter den Chemikern fast keinen Beistand, unter den anderen Naturforschern

Sieg der antiphlogistischen Theo

Zunehmende V breitung der A sichten Lavoisie

*) Antoine Grimeald Monnet, geboren 1734, Generalinspector der französischen Bergwerke zur Zeit der französischen Revolution, starb zu Paris 1817. Man hat von ihm eine Dissertation sur l'arsenic (1774), welche einen von der Berliner Akademie über diesen Gegenstand ausgesetzten Preis erhielt, einen Traité des eaux minérales (1768), eine nouvelle hydrologie (1772), einen Traité de la vitriolisation et de l'alunation (1769), und Abhandlungen in dem Journal de Médecine, Rozier's Observations sur la Physique, den Turiner und Stockholmer Denkschriften und anderen periodischen Werken.

Frankreichs nur an Laplace eine Stütze hatte, traten von 1785 an die ausgezeichnetsten Chemiker seinen Ansichten bei: Berthollet sprach sich zu dieser Zeit dafür aus, bald auch Fourcroy, der bisher lavirt hatte, 1787 Guyton de Morveau: in Gemeinschaft mit diesen und anderen bedeutenden Gelehrten gab Lavoisier von 1789 an die Annales de chymie heraus, um ein Organ für die neue Theorie zu haben und den Einfluß des von de la Metherie geleiteten Journal de physique zu bekämpfen.

In gleicher Zeit wurde seine Theorie durch seinen Traité de chymie verbreitet, dessen Uebersetzung durch Hermbstädt (1792) das antiphlogistische System zuerst vollständiger in Deutschland bekannt machte; neben Hermbstädt zeichnete sich noch Girtanner*) aus, als besonders für die Verbreitung dieses Systems in Deutschland thätig. Während die meisten älteren Chemiker es hier noch bestritten, nahmen viele der zu dieser Zeit auftretenden es an; so sprach sich A. v. Humboldt 1793 dafür aus. Klaproth's Uebertritt zu demselben (1792; vergl. I. Theil, Seite 345) zog indeß bald den der anderen Chemiker nach sich; Wiegleb, Gren, Richter vermittelten sich einen Uebergang durch die Aufstellung der gemischten Systeme, deren wir oben, S. 157 f., erwähnten, in welchen sie an die Stelle des Phlogistons einen Lichtstoff setzten; Trommsdorff trat 1796 auf die Seite der Antiphlogistiker. Doch wurden in Deutschland noch bis nach 1800 phlogistische Ideen in mancherlei Form vertheidigt, wie denn z. B. Crell noch im Anfange dieses Jahrhunderts der Phlogistontheorie offen anhing.

In England wurden Lavoisier's Ansichten durch Henry's**)

---

*) Christoph Girtanner war 1760 zu St. Gallen geboren und starb zu Göttingen 1800. Er war als Arzt und Chemiker berühmt, auch als politischer Schriftsteller hat er sich bekannt gemacht. In der Chemie wußte er besser durch Zusammenstellung fremder Beobachtungen die Wissenschaft zu verbreiten, als durch eigenes Arbeiten sie zu fördern. Keck in gewagten Schlußfolgerungen, die er nur durch Versuche Anderer unterstützen kannte, ließ er sich zu sehr unrichtigen Behauptungen verleiten (vergl. die Ansichten über den Stickstoff und die Salzsäure). Von seinen »Anfangsgründen der antiphlogistischen Chemie« erschien 1792 die erste, 1801 die dritte Auflage.

**) Thomas Henry war 1734 zu Wrexham in Nordwales geboren; er betrieb die Apothekerkunst von 1764 an zu Manchester. Besondere Verdienste erwarb er sich um die Einführung der Chlorbleicherei. Er starb 1816. Er schrieb noch: Experiments and Observations (1773), und Abhandlungen in

Ueberſetzung ſeiner Opuscules physiques et chymiques (1776) bekannter; einer der erſten Anhänger derſelben war dort Lubbock, deſſen Dissertatio de principio sorbili (Sauerſtoff) 1784 erſchien. Cavendiſh räumte zu derſelben Zeit ein, daß nach den beiden entgegengeſetzten Theorien ſich die meiſten chemiſchen Proceſſe gleich gut erklären laſſen. In Beziehung auf ſeine vorhin (Seite 157) mitgetheilte Anſicht ſagt er in ſeinen Experiments on air, nachdem er hier die Grundzüge des Lavoiſier'ſchen Syſtems mitgetheilt hat: »Es ſcheint, als ob ſich die Erſcheinungen ſehr gut aus dieſer Theorie erklären ließen, ohne das Phlogiſton zu Hülfe zu rufen. Da nun, dephlogiſtiſirte Luft (Sauerſtoff) mit einem Körper verbinden, eben das iſt, als ihn ſeines Phlogiſtons berauben und Waſſer hinzuthun, ſo wird man wohl ſchwerlich durch Verſuche ausmachen können, welche von beiden Meinungen die wahre ſei. Da aber das allgemein angenommene Phlogiſton ſämmtliche Erſcheinungen ebenſo gut erklärt, ſo habe ich es beibehalten.«

Zunehmende Verbreitung der ſichren Lavoiſ

Allein der Vorzug, welchen Cavendiſh der Phlogiſtontheorie gab, hielt ſie nicht länger; dieſer ſelbſt beſchäftigte ſich indeß ſpäter nicht mehr mit Chemie, und ſprach ſich nie für die antiphlogiſtiſche Theorie aus. Black trat 1790 zu der letztern über; er ſchrieb zu dieſer Zeit an Lavoiſier, daß er das letztere Syſtem jetzt in ſeinen Vorleſungen erläutere. Lange widerſtand Kirwan; noch 1787 ſuchte er in einem beſondern Essai on Phlogiston and the constitution of acids ſeine oben (Seite 156) mitgetheilte Anſicht zu verfechten; dieſes Buch kann als die letzte ernſtliche Anſtrengung der Phlogiſtontheorie zu ihrer Vertheidigung angeſehen werden; alle Anhänger, welche ſie noch hatte, näherten ſich damals in ihren Anſichten denen Kirwan's, ſo daß dieſes letzte Bekenntniß des alten Syſtems in dem Streit mit dem neuen noch Wichtigkeit hat, obgleich das letztere zu jener Zeit als ſchon vollkommen begründet zu betrachten iſt. — Kir-

Kirwan's Vertheidigung Phlogiſto

---

die Memoirs of the litterary and philosophical Society of Manchester und in die Medical Transactions published by the College of Physicians in London. — Auch ſein Sohn, William Henry, machte ſich als Chemiker bekannt; er war 1775 zu Mancheſter geboren, ſtudirte zu Edinburg, und widmete ſich ſpäter zu Mancheſter der Induſtrie und ſcientifiſchen Unterſuchungen. Er ſtarb in Melancholie durch Selbſtmord 1836. Abhandlungen chemiſchen Inhalts finden ſich von ihm in den Philosophical Transactions und in den Memoiren der Societät zu Mancheſter.

Kirwan's letzte Vertheidigung des Phlogiſtons.

wan handelte ſeinen Gegenſtand in dreizehn Abſchnitten vollſtändig ab, jede Frage, die hierbei zu berückſichtigen war, berührend. In dem erſten Abſchnitte gab er Notizen über die Gaſe, weil mit dem Studium dieſer Körper die Aufſtellung der antiphlogiſtiſchen Theorie eng verbunden war (weßhalb man auch damals die Anhänger derſelben manchmal als Pneumatiker bezeichnete), und namentlich über ihr ſpecifiſches Gewicht; im zweiten handelte er von der Conſtitution der Säuren und den Verſuchen, welche man über die Zerlegung und Wiederherſtellung des Waſſers angeſtellt hatte; im dritten bis achten von der Schwefelſäure, der Salpeterſäure, der Salzſäure, dem Königswaſſer, der Phosphorſäure und der Kleeſäure; im neunten von der Verkalkung und Reduction der Metalle und der Erzeugung der fixen Luft (welche nach ihm in allen Metallkalken enthalten ſein ſollte, vergl. Seite 156); im zehnten von der Auflöſung der Metalle; im elften von den Metallfällungen; im zwölften von dem Unterſchiede zwiſchen Stahl und Eiſen; im dreizehnten zog er ſeine Folgerungen zu Gunſten des Phlogiſtons. — Lavoiſier übernahm es mit mehreren ſeiner Anhänger, dieſe letzte Vertheidigung der Phlogiſtontheorie zu widerlegen; in franzöſiſcher (1788) und engliſcher (1789) Sprache erſchien Kirwan's Buch mit einem Commentar, welcher die größere Naturgemäßheit der neueren Anſichten im Vergleich zu den von Kirwan angenommenen in das klarſte Licht ſetzen mußte. Lavoiſier ſelbſt bearbeitete die Einleitung und den 2ten, 3ten und 11ten, Berthollet den 4ten, 5ten und 6ten, Guyton de Morveau den 7ten und 13ten, Fourcroy den 8ten, 9ten und 10ten, Monge den 12ten Abſchnitt, und der Zweck ihrer Widerlegung wurde vollkommen erreicht. Kirwan ſelbſt konnte nicht länger den von ſeinen Gegnern beigebrachten Gründen widerſtehen, und 1792 erklärte er offen, daß er jetzt ſeiner Ueberzeugung nach Anhänger des antiphlogiſtiſchen Syſtems ſei. »Nach zehnjähriger Anſtrengung,« ſchrieb er an Berthollet, »lege ich die Waffen nieder und gebe das Phlogiſton auf. Ich ſehe jetzt klar ein, daß keine einzige bewährte Erfahrung die Hervorbringung von fixer Luft aus Waſſerſtoff- (Phlogiſton) und Sauerſtoff bezeugt, und unter dieſen Umſtänden iſt es unmöglich, das phlogiſtiſche Syſtem länger aufrecht zu halten.« Doch gewöhnte ſich Kirwan nie ganz in den Geiſt der neueren Theorie hinein; die Bemerkungen, welche er 1800 gegen die Nomenclatur der Antiphlogiſtiker machte, zeigten deutlich, daß er ſich von den ſo lange gehegten älteren Anſichten nicht ganz losreißen konnte.

Nur Priestley hielt standhaft an der einmal gefaßten Meinung fest. Letzte Vertheidigung des Phlogistons durch Priestley.
Nachdem er von Lavoisier's ersten Arbeiten an sich gegen die von diesem aufgestellten Ansichten ausgesprochen hatte, unterließ er selbst noch nach seiner Auswanderung, in hohem Alter, nicht, die Phlogistontheorie zu vertheidigen; aus seiner Zurückgezogenheit in Amerika richtete er 1796 seine Considerations on the doctrine of phlogiston and the composition of water »an die noch lebenden Verfasser der Antworten an Kirwan«. Wohl fühlte er damals, daß in der öffentlichen Meinung die Phlogistontheorie aufgegeben war; unter den vielen berühmten Chemikern der damaligen Zeit konnte er als Anhänger seiner Ansichten nur Crell*), Westrumb und J. F. Gmelin aus Deutschland, Keir und einige andere weniger bekannte Chemiker aus England nennen; zu diesen kamen noch De la Metherie, Sage und Baumé in Frankreich, und auch von diesem Häufchen dem Phlogiston treu Gebliebener gingen bald einige zu der andern Theorie über. Was Priestley wollte, war, daß die Vertreter des antiphlogistischen Systems nicht im Gefühl ihres Sieges alle Einwürfe, die man ihnen noch machen konnte, ignoriren sollten. »Behandelt mich nicht nach Art Robespierre's,« sagte er, »ertragt mit Geduld eine chemische Vendée. Antwortet mir, überzeugt mich und mißbraucht eure Gewalt nicht.« Aber ehe noch die Gelehrten, an welche diese Aufforderung gerichtet war, ihr entsprachen, beantwor-

*) Lorenz von Crell war geboren 1744 zu Helmstädt; längere Zeit wirkte er als Bergrath und Professor an der Universität seiner Vaterstadt; er starb zu Göttingen 1816. Ausgezeichnet viel für die Verbreitung chemischer Kenntnisse in Deutschland leistete er durch seine journalistische Thätigkeit: nicht nur die neueren Entdeckungen (unter welchen er jedoch die antiphlogistische Theorie beharrlich bestritt), sondern auch die älteren besseren chemischen Abhandlungen, welche in den Schriften gelehrter Gesellschaften zerstreut standen, theilte er mit großem Fleiße mit. Von ihm herausgegeben wurden: »Chemisches Journal« (6 Thle. 1778—1781); »die neuesten Entdeckungen in der Chemie« (13 Theile. 1781—1784); »Chemisches Archiv« (2 Theile. 1783); »Neues chemisches Archiv« (8 Bde. 1783—1791); »Neuestes chemisches Archiv« (1798); »Chemische Annalen« (40 Bde. 1784—1803); »Beiträge zu den chemischen Annalen« (6 Thle. 1785—1799); »Auswahl vorzüglicher Abhandlungen aus den französischen Annalen der Chemie« (1801). Auch viele selbstständige Werke machte Crell in Deutschland durch Uebersetzungen heimisch; durch ihn wurden Kirwan's Schriften, Black's Vorlesungen über Chemie, Crawford's Untersuchungen über die Wärme u. a. bei uns bekannt.

Die Vertheidigung des Phlogistons durch Priestley.

tete ſchon Adet, damals franzöſiſcher Geſandter in Nordamerika, die Einwürfe von Prieſtley, und die Pariſer Chemiker brauchten, ſtatt einer Vertheidigung ihrer Anſichten, nur einen Bericht über Prieſtley's und Adet's Schriften zu geben, welcher 1798 von Berthollet und Fourcroy dem Nationalinſtitut erſtattet wurde. Er war mit vieler Courtoiſie abgefaßt; man war ſeiner Sache ſicher, und während früher die Gegner der antiphlogiſtiſchen Theorie oft großartiger abgefertigt worden waren, verfuhr man jetzt glimpflich mit dem letzten Vertheidiger der Phlogiſtontheorie und bezeichnete dieſe, da die Sache als abgemacht betrachtet werden konnte, nur als eine doctrine un peu chancelante. Dieſe Beantwortungen befriedigten Prieſtley nicht; eine neue Schrift von ihm: the doctrine of phlogiston established and that of the composition of water refuted, erſchien 1800; er ſagte hier, das gegen ihn Vorgetragene habe ihn noch nicht überführt, doch habe er darauf in der neuen Schrift Rückſicht genommen, er wünſche aber den Franzoſen, daß ihre politiſche Revolution von feſterer Dauer ſein möge, als es von ihrer chemiſchen zu erwarten ſei. Die Gründe, welche er in dieſen beiden Arbeiten für das Phlogiſton geltend zu machen ſuchte, beziehen ſich hauptſächlich auf die Hervorbringung einer brennbaren Luft aus Kohle mit Hammerſchlag. Gegen die antiphlogiſtiſche Theorie warf er ein, daß nach ihr unter dieſen Umſtänden nur Kohlenſäure entſtehen dürfe; er ſelbſt erklärte die Bildung des brennbaren Gaſes aus der Einwirkung des ſeiner Meinung nach in den Oxyden enthaltenen Waſſers auf die Kohle, wo phlogiſtiſirtes Waſſer (Waſſerſtoff) als brennbare Luft entwickelt werde (vergl. Kohlenoxyd); die Zuſammenſetzung des Waſſers erkannte er nicht an, geſtützt darauf, daß ſich hier immer Salpeterſäure (von beigemengtem Stickgas) bilde, welche er als das Hauptproduct des Verbrennens von Waſſerſtoffgas in Sauerſtoff betrachtete (vergl. Waſſer). — Zum letzten Male ſprach ſich Prieſtley zu Gunſten des Phlogiſtons 1802 in einer engliſchen Zeitſchrift, dem Monthly Magazine, aus, und ſo kann man wohl ſagen, daß er die Stahl'ſche Theorie, wiewohl vergeblich, doch raſtlos bis zu ſeinem Tode (1804) vertheidigt hat.

Sieg der phlogiſtiſchen Theorie.

Es trat inzwiſchen wirklich ein, was einer der erſten Anhänger Lavoiſier's in England, Lubbock, ſchon 1784 in ſeiner Dissertatio de Principio sorbili seu communi mutationum chemicarum causa geurtheilt und vorausgeſagt hatte: Sequentem, maximi in chemia momenti, conclusionem stabilire liceat. Quod nullum a corpore combustibili, comburendo,

refugiat principium; quod nullum, quale perhibitum fuerit Phlogiston, in natura existat; quod Phlogiston mera sit contemplatio, mera qualitas, quae, si nunquam vixisset Stahlius, ipsa vitam fortasse nunquam, nunquam corporis dotes et honores fuerit assecuta. Sed quamvis hoc principium, hoc instrumentum, quod chemiae et chemicis, ob universum suum imperium, adeo commodum fuerit, falsum, et meram contemplationem, esse demonstretur; quamvis eadem haec contemplatio omnia in chemia confuderit, et rebus, aliter satis perspicuis, multum obscuri intulerit; tamen eandem, quae tam distinctis, tam apte ementitis fuco coloribus, veritatis ipsius speciem potis fuerit aemulari, sero nunc demum morti cedere, sine admiratione, nedum dolore, quis possit? Pace dulci quiescat, et longa et aeterna oblivionis nocte decenter et silenter reponatur. Dieſes Urtheil iſt übrigens zu hart, was den Werth, den die Phlogiſtontheorie für ihre Zeit hatte, betrifft; in dem erſten Theile, Seite 264 ff., habe ich ſchon beſprochen, wie fördernd die Aufſtellung dieſer Theorie der Ausbildung unſerer Wiſſenſchaft geweſen iſt, wie ſie ein nothwendiges Zwiſchenglied war, vermittelſt deſſen man von den früheren noch irrigeren Meinungen zu einem richtigeren Verſtändniß der Verbrennung und Verkalkung gelangte.

Allgemein angenommen wurde alſo jetzt, daß die Metalle chemiſch unzerlegbare Körper ſind, daß Verkalkung Vereinigung der Metalle mit Sauerſtoff iſt; daß die Verbrennung in der Verbindung eines verbrennlichen Körpers mit Sauerſtoff beſtehe, und daß die Feuererſcheinung dabei auf dem Freiwerden latenter Wärme aus dem Sauerſtoffgas beruhe. Wir wollen jetzt noch Einiges darüber angeben, wie ſich die Kenntniſſe über dieſe einzelnen Anſichten ſeit Lavoiſier erweiterten und berichtigten.

Lavoiſier begnügte ſich nicht damit, die qualitative Conſtitution der Metalloxyde feſtzuſtellen, ſondern er ſuchte auch ihre quantitative Zuſammenſetzung zu ermitteln. In Bezug hierauf ſtellte er nur wenige eigene Verſuche an; er benutzte vielmehr die Reſultate von Bergman's Verſuchen über die Metallfällungen, von denen wir Seite 143 f. geſprochen haben, und rechnete ſie nach ſeinen Anſichten um. Bergman's Meinung, die Menge des fällenden und des gefällten Metalls enthalten eine gleiche Quantität Phlogiſton, ging nach Lavoiſier's Syſtem in den Satz über, daß die Menge des fällenden und des gefällten Metalls gleich viel Sauerſtoff be-

Lavoisier's Untersuchung der Zusammensetzung der Oxyde.

dürfen, um mit ihm vereinigt sich in Säuren lösen zu können. Indem also Lavoisier aus Bergman's Versuchen berechnete, wie viel von den verschiedenen Metallen mit einer gleichen Quantität Sauerstoff sich zu Oxyden vereinigen, also den relativen Sauerstoffgehalt der verschiedenen Oxyde ermittelte, und indem er weiter für Ein Oxyd, das Queckſilberoxyd, den absoluten Sauerstoffgehalt bestimmte, konnte er 1785 die Aufstellung einer Tabelle für die Zusammensetzung der Oxyde versuchen. Doch berücksichtigte er dabei, daß ein Metall manchmal sich in verschiedenen Verhältnissen mit Sauerstoff zu vereinigen fähig ist, daß das Eisen z. B. in Schwefelsäure aufgelöst mit weniger Sauerstoff verbunden ist, als wenn man es in Sauerstoffgas verbrennt; deßhalb gab er für mehrere Metalle verschiedene Quantitäten Sauerstoff an, die ihnen zutreten können. Von seinen Bestimmungen will ich hier einige mittheilen, welche auf Oxyde gehen, für die eine Vergleichung mit unserer jetzigen Kenntniß der Zusammensetzung statthaft ist; für mehrere von ihm angegebene Metalle läßt sich nicht mit Sicherheit sagen, welche der jetzt davon bekannten Oxydationsstufen mit den von ihm gemeinten zu vergleichen sei. Ich füge die richtige Zusammensetzung zur Würdigung seiner Bestimmungen bei.

Es verbinden sich 100 Theile Metall mit Sauerstoff

	nach Lavoisier:	
Eisen	27	29,5 (Oxydul)
	37	39,3 (Oxyd-oxydul)
Kupfer	16	12,6 (Oxydul)
	36	25,3 (Oxyd)
Zink	19	24,8
Zinn	14	13,6 (Oxydul)
	23,5	27,2 (Oxyd)
Silber	10,8	7,4
Wismuth	9,6	11,3
Queckſilber	8,0	7,7
Blei	4,47	7,7 (Oxyd)
	14,19	10,3 (Mennige)

Diese ersten Versuche zur Ermittelung der Zusammensetzung von Oxyden wurden bald erweitert, und directere Bestimmungen ausgeführt. Doch war es erst Prouſt, welcher mit der Erkenntniß der constanten Proportionen die Gewichtsverhältnisse der Verbindungen aus Metallen und Sauerstoff genauer feststellte (vergl. II. Theil, Seite 368).

Die Ansicht, daß die Metalle chemisch einfache Körper seien, erhielt sich seit Lavoisier, und nur selten tauchten Ideen auf, nach welchen ihre Zusammengesetztheit wahrscheinlicher wäre. Gay-Lussac's und Thénard's Meinung (1808), daß die Alkalimetalle Wasserstoffverbindungen seien, erweckten in mehreren Chemikern wieder die Ansicht, es sei doch möglich, daß alle Metalle Wasserstoffverbindungen seien, und daß ihr Wasserstoffgehalt sich als Gehalt an Phlogiston deuten lasse; die Alkalimetalle wären hiernach Verbindungen der Alkalien mit Wasserstoff (Phlogiston), welcher durch Wasser ausgetrieben würde; die Metalle wären Verbindungen von Metallkalken mit Wasserstoff; dieser vereinigte sich bei der Verkalkung mit Sauerstoff zu Wasser, welches mit dem Metall verbunden bliebe, und es als Oxyd erscheinen ließe; Cavendish's Ansicht (Seite 157) wäre gerechtfertigt. H. Davy selbst verwarf diese phlogistische Anschauungsweise nicht unbedingt; in einer späteren Note zu der Vorlesung, in welcher er 1807 die Entdeckung der Alkalimetalle veröffentlichte, sagte er: »Es würde sich unstreitig eine chemische Theorie vertheidigen lassen, welche annähme, daß die Metalle aus unbekannten Basen und aus der im Wasserstoff befindlichen Materie bestehen, und daß Metalloxyde, Alkalien und Säuren Zusammensetzungen dieser Basen mit Wasser sind. In dieser Theorie würde man aber mehr unbekannte Principien als in der allgemein herrschenden annehmen müssen, und sie würde minder klar und minder elegant sein. Als ich bei meinen ersten Versuchen über die Destillation der Basis von Kali« (wo Feuchtigkeit zugegen war, und Oxydation stattfand) »stets Wasserstoffgas sich entwickeln sah, wurde ich veranlaßt, die phlogistische Hypothese mit den neuen Thatsachen zu vergleichen, und ich fand, daß sie sich ihnen ohne Schwierigkeit anpassen läßt. Genauere Untersuchungen bewiesen mir indeß in der Folge, daß in den Fällen, in welchen ein brennbares Gas erscheint, etwas Wasser oder ein anderer Körper, in welchem man Wasserstoff annimmt, gegenwärtig war.« Davy behielt auch Recht gegen Gay-Lussac und Thénard, welche die phlogistische Hypothese, wie sie Davy nannte, vertheidigten (vergl. die Geschichte des Kaliums), und diese Letzteren traten ihm 1810 bei. Von jener Zeit an ist über die Unzerlegbarkeit der eigentlichen Metalle für die jetzigen chemischen Hülfsmittel kein Zweifel mehr aufgekommen, und die Zusammengesetztheit eines den Metallen ähnlichen Körpers, des Ammoniums, ist nicht weiter mit Erfolg als Anhaltspunkt zu Schlüssen über die Constitution der Metalle versucht worden.

Spätere E
rungen an di
gistische Th

richtigung der ißer'schen An- über die Ver- brennung.

Die von Lavoiſier aufgeſtellte Definition der Verbrennung, daß ſie die Vereinigung eines verbrennlichen Körpers mit Sauerſtoff ſei, und die Erklärung, welche er über die Entſtehung der Feuererſcheinung gab, daß ſie von dem Freiwerden der latenten Wärme des Sauerſtoffgaſes herrühre, unterlag bald Berichtigungen. Wie noch die Chemiker des 17. Jahrhunderts (vergl. Seite 108) alle Verbrennung als auf Abſcheidung des Schwefels beruhend betrachtet hatten: ubi ignis et calor, ibi sulphur, — ſo betrachteten die Antiphlogiſtiker zuerſt alle Verbrennung als auf Verbindung mit Sauerſtoff beruhend, und ihre Meinung konnte ausgedrückt werden: ubi ignis et calor, ibi oxygenium. Man nahm aber bald wahr, daß Körper verbrennen, ohne daß ſie ſich mit Sauerſtoffgas in Berührung befinden. Daß die Metalle bei ihrer Vereinigung mit Schwefel auch ohne Zutritt von Sauerſtoff eine Feuererſcheinung zeigen, bewieſen die holländiſchen Chemiker Deiman, Paets van Trooſtwyck, Nieuwland, Bondt und Lauwerenburgh 1793. Die Feuererſcheinung, welche Bittererde mit Schwefelſäure zeigt, ohne daß dabei eine Oxygenation ſtattfindet, hatte Weſtrumb ſchon 1784 bemerkt. Die Verbrennung, welche viele Metalle in Chlorgas zeigen, entdeckte derſelbe 1789, und nachdem das Chlor ſeit 1810 als ſauerſtofffrei erkannt wurde, war damit ein neuer Beweis gegen die Richtigkeit der Lavoiſier'ſchen Definition der Verbrennung gewonnen. So wurden noch mehr Beiſpiele bekannt, welche darthaten, daß Verbrennung nicht ausſchließlich die Vereinigung mit Sauerſtoff begleitet, ſondern daß ſie bei der Verbindung auch anderer Körper, welche große Affinität zu einander haben, ſtattfinden kann, und ſchon 1803 erklärte Berthollet in ſeiner Statique chymique: Si le dégagement de la lumière ne différe de l'élimination du calorique que par les circonstances de l'émission, on ne doit pas être surpris qu'il puisse être dû à des causes très-différentes; sa source la plus ordinaire est la combinaison de l'oxygène avec quelque substance inflammable, mais d'autres combinaisons et la compression même d'une substance peuvent la produire; il suffit qu'il se fasse sous certaines conditions un changement dans la proportion du calorique d'un corps ou d'un système de corps. — Aber auch die Anſicht wurde bald berichtigt, die Hitze bei der Verbrennung ſtamme von dem Freiwerden der latenten Wärme des Sauerſtoffgaſes, oder allgemein davon, daß die ſpecifiſche Wärme des Verbrennungsproductes geringer ſei, als die ſeiner Beſtandtheile im unver-

bundenen Zustande. Die genaueren Versuche über die specifische Wärme der Gasarten und der Dämpfe, über welche zu berichten der Geschichte der Physik zusteht, haben das Irrige dieser Ansicht dargethan; eine bessere Erklärung der Licht- und Wärmeerscheinung, die bei der Verbrennung auftritt, versuchte man in den elektrochemischen Theorien, welche in ihrer Aufstellung durch H. Davy und Berzelius bereits im II. Theil, Seite 334 ff., besprochen wurden, wohin ich zurückverweise.

Berichtigung Lavoisier'sche sicht über die brennung

Mit der schärferen Bestimmung, welche Körper als einfache zu betrachten seien, und mit der Wahrnehmung, daß die verschiedenartigsten Körper eine Feuererscheinung bei ihrer Verbindung zeigen können, trat immer mehr die Ansicht zurück, daß alle verbrennlichen Körper diese gemeinsame Eigenschaft dem gemeinsamen Gehalt an Einem ponderablen Bestandtheil verdanken. Noch in dem ersten Decennium dieses Jahrhunderts machte man Hypothesen über die Möglichkeit, daß in allen verbrennlichen Substanzen Wasserstoff enthalten sei; Davy's Ansicht darüber habe ich vorhin (Seite 167) mitgetheilt; van Mons sprach sich geradezu dafür aus, auch Döbereiner schien sich, vorsichtiger, dazu hinzuneigen. Diese Hypothesen haben sich nicht bestätigt, doch aber ist die Ansicht noch immer vorherrschend, in dem Gehalt an Einem Princip, wenn auch nicht an Einem wägbaren Bestandtheil, sei die Verbrennlichkeit begründet; elektropositive Elektricität nimmt man in allen den Substanzen an, die vorzugsweise als verbrennliche bezeichnet werden. Diese Annahme ist, bis jetzt, das letzte Resultat, das aus einer Anschauungsweise hervorgeht, welche seit tausend Jahren in der Chemie herrscht, welche bald allein die Erklärungen bedingte, und die Phlogistontheorie hervorrief, bald vor anderen Untersuchungsweisen zurücktrat: daß nämlich Körper, welche dieselben Erscheinungen hervorbringen können, wahrscheinlich Einen gemeinsamen wägbaren Bestandtheil, oder doch Ein gemeinsames unwägbares Princip, enthalten.

Kurze Zusa stellung der v tenen Ansi

Wir haben in dem Vorhergehenden Alles zusammengestellt, was mit der historischen Betrachtung der Ansichten über die Metalle, die Verkalkung und die Verbrennung im nothwendigsten Zusammenhange steht. Um die Entwicklung einzelner Lehren vollständiger einzusehen, sind die Abschnitte über einige Gegenstände (Sauerstoff z. B., Wasser u. a.) noch zu vergleichen,

Zusammenstellung der verschiedenen Ansichten.

deren Geschichte hier schon ausführlicher zu entwickeln der übersichtlichen Darstellung noch mehr Hindernisse in den Weg gelegt hätte, als aus der Menge und der Verschiedenheit von Material, das hier nothwendig Berücksichtigung finden mußte, ohnehin schon hervorgehen. So verschieden sind in der That die Gegenstände, deren Bearbeitung zur Ausbildung unserer jetzigen Ansichten über die Metalle, die Verkalkung und die Verbrennung wesentlich beitrug, daß zur Erlangung eines klaren Ueberblickes über die früher gehegten Meinungen und ihren Zusammenhang unter einander eine kurze Rückerinnerung an das, was wir eben zusammenstellten, nothwendig erscheint.

Ansichten über die Verbrennung und das Feuer.

Hinsichtlich der Meinungen über die Verbrennung und das Feuer erinnerten wir zuerst daran, daß bei den Alten dieser Vorgang als eine Abscheidung der elementaren Feuermaterie betrachtet worden zu sein scheint (Seite 102). Die damit gegebene Idee, daß das Feuer etwas Substantielles sei, bleibt nun lange bei den Alchemisten und den Chemikern; von diesen wird die Ansicht aufgestellt, in den analogen verbrennlichen Körpern sei ein gemeinsames Princip der Verbrennlichkeit enthalten, und zwar in den Metallen Schwefel (zuerst bei Geber, Seite 104), in dem Schwefel und ähnlichen Stoffen ein Bestandtheil, welcher als oleum oder pinguetudo bezeichnet wurde (Seite 106 ff.). Auf der Abscheidung dieses Principes, nahm man an, beruhe die Verbrennung. — Die Ansicht, daß die Verbrennung in einer Abscheidung des in der verbrennlichen Substanz enthaltenen Schwefels bestehe, bekämpfte Kunkel (Seite 108), und auch Becher, welcher zuerst in allen verbrennlichen Stoffen, den metallischen und den nicht metallischen, ein und dasselbe Princip der Verbrennlichkeit annahm und als terra pinguis bezeichnete (Seite 108). Kunkel ging auch von der Annahme ab, daß das Feuer etwas Substantielles sei, was zu derselben Zeit ungefähr auch van Helmont (Seite 124) und Newton (Seite 125) bestritten. Becher betrachtete die Verbrennung nur als einen Zustand der feinsten Zertheilung (Seite 108), legte aber doch der Feuermaterie Gewicht bei (Seite 121), und betrachtete sie also als etwas Körperliches, wie dies auch Boyle (Seite 122), N. Lemery (Seite 123) und Homberg (Seite 124) thaten. — Stahl betrachtete die Feuererscheinung bei der Verbrennung als einen bloßen Bewegungszustand des sich ausscheidenden Phlogistons, welches er nicht für identisch mit der Feuermaterie hielt (Seite 138 und 112), und auch Boerhave erklärte

die Feuererſcheinung nur aus der durch die zum verbrennenden Körper hinzuſtrömende Luft hervorgebrachten ſtarken Bewegung der kleinſten Theilchen des erſteren (Seite 139). Die Anſicht, daß die Verbrennung auf Abſcheidung des Phlogiſtons beruhe, erhielt ſich bis gegen 1780; und die ſchon lange erkannte Mitwirkung der Luft bei der Verbrennung und Verkalkung (Seite 130 ff.) wurde als eine nur paſſive angeſehen, inſofern die Luft das entweichende Phlogiſton aufnehme (Seite 137 f. und 140); Hooke's und Mayow's (Seite 133 f.) früher geäußerte Anſichten, daß ein Theil der Luft bei der Verbrennung beſonders thätig ſei und ſich dabei mit dem verbrennlichen Körper verbinde, blieben unbeachtet. Von 1772 an ſuchte Lavoiſier zu zeigen, daß die Verbrennung in einer Verbindung mit Sauerſtoff beſtehe (Seite 144 ff.), und leugnete die Exiſtenz des Phlogiſtons. Viele Chemiker indeß betrachteten noch die Abſcheidung dieſes Körpers — welchen einige auch wieder für identiſch mit der Feuermaterie (Seite 142) und andere zwar für ſubſtantiell, aber negativ ſchwer (Seite 148 ff.) hielten — als die Urſache der Verbrennung, und ſtellten viele ſich widerſprechende Anſichten auf (Seite 155 ff.), bis nach heftiger Vertheidigung der phlogiſtiſchen Lehre (Seite 146 ff. und 161 ff.) die Lavoiſier'ſchen Anſichten allgemein angenommen wurden, wonach die Verbrennung in der Verbindung mit Sauerſtoffgas beſteht, und die Feuererſcheinung durch die dabei freiwerdende latente Wärme dieſes Gaſes hervorgebracht wird. Daß Lavoiſier's Definition der Verbrennung nicht ganz richtig ſei, ging bald daraus hervor, daß man Verbrennungen conſtatirte, wobei Sauerſtoff nicht mitwirkt (Seite 168), und an die Stelle der antiphlogiſtiſchen Erklärungsweiſe der Verbrennung trat die elektrochemiſche (Seite 169). Ueber die Ve nung und das

Hinſichtlich der Metalle betrachteten wir zuerſt das allmälige Bekanntwerden derſelben (Seite 91 f.) und die vermeintliche Darſtellung neuer Metalle (Seite 92 f.), den Grund ihrer Benennung (Seite 93), wie man ſie definirte (Seite 94) und eintheilte (Seite 94 ff.). Sodann unterſuchten wir die Anſichten über ihre Erzeugung und Zuſammenſetzung. Daß die Metalle ſich noch ſtets bilden, ſcheinen die Römer ſchon geglaubt zu haben (Seite 97), und vertheidigten Tachenius und Becher (Seite 110); Stahl beſtritt es bereits mit Erfolg (Seite 114). In Bezug auf die Zuſammenſetzung der Metalle nahm Geber Schwefel und Queck- Ueber die M

ge Zusammen-
ung der verschie-
en Ansichten
r die Metalle.

silber als ihre Bestandtheile an (Seite 97 f.), worin ihm alle Chemiker bis zum 14. Jahrhundert folgen (Seite 99), während die des 15. und 16. noch außerdem Salz als Bestandtheil der Metalle betrachten (Seite 99 f.); daß Queckſilber in ihnen enthalten ſei (welche Annahme ſich nicht vor Geber zurückverfolgen läßt, Seite 98) und ſich aus ihnen gewinnen laſſe, wurde bis zur Mitte des vorigen Jahrhunderts von vielen Chemikern angenommen (Seite 100 ff.). Boyle beſtritt die Zuſammenſetzung der Metalle aus Queckſilber, Schwefel und Salz (Seite 100), und Kunkel, daß Schwefel in ihnen enthalten ſei (Seite 108); Becher ſtellte die Anſicht auf, daß ſie aus verſchiedenen einfachen Erden beſtehen, deren eine bei der Verkalkung abgeſchieden werde, bezeichnete dieſe Beſtandtheile jedoch gleichfalls noch als Schwefel, Queckſilber und Salz oder Erde (Seite 109 f.). Stahl gründete ſodann die lange herrſchend gebliebene Theorie, daß die Metalle aus eigenthümlichen Metallkalken und Phlogiſton beſtehen (Seite 111 ff). Abweichende Meinungen über dieſen Gegenſtand äußerten Fr. Hoffmann (Seite 115 f.) und Boerhave (Seite 116 f.), aber Stahl's Lehre wurde die allgemein angenommene; den Zuſtand ihrer weiteſten Ausbildung erlangte ſie um 1770 (Seite 141 ff.). Sie wurde durch Lavoiſier geſtürzt, welcher die Metalle als einfache Körper betrachtete (Seite 146), und deſſen Meinung gegen die der letzten Phlogiſtiker die Oberhand behielt, welche Waſſerſtoff, der mit Phlogiſton identiſch ſei, in den Metallen nachweiſen wollten (Seite 153 f. und 161 ff.). Spätere Verſuche, einzelne Metalle als Waſſerſtoffverbindungen zu betrachten (Seite 167 und 169), blieben ohne Einfluß auf die Wiſſenſchaft.

ber die Oxyde
r Metallkalke.

Die Oxyde oder Metallkalke erkannte man ſchon früh als Körper, welche den gewöhnlichen Verbrennungsproducten analog ſeien (Seite 103). Die Anſicht, die Verkalkung beruhe auf einer Zerſetzung des Metalls, darauf, daß ſich etwas aus dem Metall ausſcheide, findet ſich ſchon bei den Alten (Seite 104); Geber lehrte namentlich, ſie beruhe auf der Verjagung des ſchwefligen Principes der Metalle oder ihrer Feuchtigkeit (Seite 104), worin ihm die Chemiker bis zu Libavius beiſtimmen (Seite 105 f.). Auch nach Becher ſollte die Verkalkung auf der Abſcheidung des brennbaren Beſtandtheils der Metalle beruhen (Seite 108 f.), worauf Stahl die Metallkalke als eigenthümliche erdige Körper betrachtete, welche, mit Phlogiſton verbunden, die Metalle conſtituiren (Seite 111 ff.). Fr. Hoffmann im Gegentheil ſah die Verkalkung an als eine Vereinigung der Metalle mit einem ſauren

Ueber die Oxyde oder Metallkalke

Wesen (Seite 115 f.), und Boerhave leugnete, daß in den Metallen erdartige Bestandtheile enthalten seien (Seite 117). Doch blieb Stahl's Ansicht herrschend, daß Verkalkung Abscheidung des Phlogistons aus den Metallen sei; verschiedene Meinungen aber bildeten sich aus, in was der Unterschied der Metallkalke unter sich begründet sei (Seite 142 f.). — Früher waren indeß schon viele Beobachtungen über eine Erscheinung gemacht worden, deren nähere Untersuchung später Stahl's Theorie stürzte. Geber schon und viele Chemiker nach ihm hatten die Gewichtszunahme bei der Verkalkung beobachtet, und dafür verschiedene Erklärungen gegeben (Seite 119 f.), unter welchen die Ansicht, daß ponderable Feuermaterie sich dabei mit den Kalken verbinde, bedeutende Autoritäten, wie Becher, Boyle, Lemery u. A., für sich erhielt (Seite 121 ff.). Stahl erklärte die Erscheinung gar nicht, ob er sie gleich wohl kannte (Seite 126 f.), und nach ihm häuften sich wieder die verschiedenartigsten Ansichten über ihre Ursache (Seite 127 ff.). Daß diese Gewichtszunahme durch die Absorption von Luft verursacht werde, bewies schon Rey (Seite 131 ff.) und später Mayow, ohne daß dies jedoch anerkannt wurde, obgleich auch Boyle's Versuche (Seite 136 f.) und später Hales', Beccaria's (Seite 140) und Priestley's (Seite 144) Versuche darauf hinwiesen. Erst durch Lavoisier wurde außer Zweifel gesetzt, daß die Verkalkung in einer Verbindung der Metalle mit Sauerstoff besteht (Seite 145 f.), was auch aus Scheele's Versuchen hervorging (Seite 146); Lavoisier zuerst suchte auch die quantitative Zusammensetzung der Oxyde zu ermitteln (Seite 165 f.). Die Discussion über diesen Gegenstand, ob Verkalkung in der Aufnahme von Sauerstoff oder in der Abscheidung von Phlogiston bestehe, fällt mit der über die Existenz des Phlogistons zusammen.

Auf die Verkalkung der Metalle durch Säuren wurde zuerst von den Alchemisten aufmerksam gemacht (Seite 152); Bergman bewies, daß sich alle Metalle nur als Kalke mit den Säuren verbinden (Seite 79 f.), und daß sie aus diesen Auflösungen durch Alkalien meist als Hydrate gefällt werden.

Ueber das Phlogiston.

Die Untersuchungen über das Phlogiston führten uns zurück in die frühesten Zeiten, wo man bereits ein besonderes Princip der Verbrennlichkeit, das mit der Feuermaterie selbst identisch sei, in den verbrennlichen Körpern annahm (Seite 102). Dieses Princip bezeichnete man später als Schwefel in den Metallen (Seite 104 ff.), als Fettigkeit in anderen verbrennlichen Körpern (Seite 106 ff.). Die erstere Ausdrucksweise wurde besonders allgemein,

rze Zuſammenſtellung der verſchiedenen Anſichten über das Phlogiſton.

ſo daß man jeden verbrennlichen Körper als einen ſchwefelhaltigen betrachtete, was Kunkel beſtritt (Seite 108). Becher nahm zuerſt in allen verbrennlichen Dingen einen und denſelben Beſtandtheil als Urſache der Verbrennlichkeit an (Seite 108 f.), und Stahl beſtimmte dieſen genauer unter der Bezeichnung Phlogiſton (Seite 112). Stahl's Theorie wurde bald angenommen (Seite 114), obgleich einige Naturforſcher, und namentlich Buffon (Seite 118), ſich gegen die Vorausſetzung eines als Phlogiſton zu benennenden Elements erklärten; und für ſo begründet wurde die Exiſtenz des Phlogiſtons angeſehen, daß Bergman ſogar den Gehalt der verſchiedenen Metalle an ihm ermitteln zu können glaubte (Seite 143 f.). Der Glauben an die Exiſtenz des Phlogiſtons wurde erſchüttert, als Bayen fand, daß gewiſſe Metallkalke ohne irgend einen Zuſatz reducirt werden können (Seite 145 f.), da doch die Anhänger des Phlogiſtons die Reduction nur als eine Verbindung des Metallkalkes mit Phlogiſton betrachteten; und vollkommen widerlegt wurde er durch die genauere Beachtung des Umſtandes, daß ein Körper in allen Fällen ſchwerer wird, wo er nach der Meinung der Phlogiſtiker Phlogiſton verlieren ſoll. Um dieſe Erſcheinung zu erklären, nahmen einige Chemiker an, das Phlogiſton habe eine negative Schwere; auch dieſe Annahme leitete ſich von früheren philoſophiſchen und ſcholaſtiſchen Lehren her, und wurde erſt nach längerem Streite widerlegt (Seite 148 bis 151). Andere Phlogiſtiker ſuchten den Vorwurf zu entkräften, daß man das Phlogiſton nur vorausſetze, aber nicht durch directe Darſtellung nachweiſen könne, und ſuchten es in beſtimmten Subſtanzen zu finden (Seite 151 ff.), wo namentlich die Anſicht vertheidigt wurde, das Phlogiſton ſei mit dem Waſſerſtoff identiſch. Dieſe Lehre, von Cavendiſh und Kirwan (Seite 153) aufgeſtellt, wurde beſonders von dem Letztern und von Prieſtley verfochten (Seite 161 ff.). Lavoiſier's Anſicht, daß das Phlogiſton nicht exiſtire und ſeine Annahme unrichtig ſei, wurde zwar von Stahl's Anhängern heftig bekämpft (Seite 146 ff.), und die Phlogiſtontheorie ſelbſt ſehr verſchiedenartig abgeändert, um ſie mit den neueren Entdeckungen im Einklang zu bringen (Seite 155 ff.), allein das antiphlogiſtiſche Syſtem behielt, Kirwan's und Prieſtley's hartnäckiger Vertheidigung (Seite 161 ff.) ungeachtet, die Oberhand (Seite 160 und 164), und in unſerem Jahrhundert ſind nur ſelten Anſichten ausgeſprochen worden, welche an die Annahme des Phlogiſtons noch erinnern.

Gaſe; atmoſphäriſche Luft; Sauerſtoff; Stickſtoff.

Einleitung.

Die genauere Unterſuchung der atmoſphäriſchen Luft, die Unterſcheidung anderer Gasarten von ihr und das Studium ihrer Eigenſchaften haben eigentlich der Chemie ihren jetzigen Charakter gegeben; diejenige Richtung in der Chemie, welche das jetzige Zeitalter einleitete, wurde als die pneumatiſche unterſchieden, weil der Umſturz der Phlogiſtontheorie, die Geltendmachung des antiphlogiſtiſchen Syſtems, außer auf der Berückſichtigung der Gewichtsverhältniſſe bei den chemiſchen Proceſſen, vorzüglich auf der genauen Erkenntniß der Gasarten beruhte.

Sehr ſpät erſt wurden die Gaſe Gegenſtand genauerer Forſchung, und lange dauerte es, bis man nur an die Exiſtenz von Gaſen, die von der gemeinen Luft weſentlich verſchieden ſeien, glaubte; lange Zeit gaben die Metalle und ihre Verbindungen die hauptſächlichſten Gegenſtände ab, an welchen chemiſche Unterſuchungen angeſtellt wurden, bis gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts das Studium der verſchiedenen Gasarten die allgemeine Aufmerkſamkeit der Chemiker auf ſich zog, wo denn auch in kurzer Zeit eine große Menge derſelben entdeckt und die wichtigſten unter ihnen bald ihrer chemiſchen Natur nach genauer erkannt wurden.

Kenntniſſe der Alten über luftförmige Körper.

Sehr dürftig war die Kenntniß der luftförmigen Körper in älterer Zeit. — Vielen Philoſophen galt ſchon vor Plinius die Luft, wie auch das Feuer, als ein leichtes Element, welches den damaligen Begriffen gemäß nach oben ſtrebe, während die Erde und das Waſſer ſchwere Elemente ſeien, d. h. ein Beſtreben haben, ſich nach unten hin zu bewegen. Doch nahm

tniß der Al- über luftför- ige Körper.

man an, die Luft könne an der Bildung von Körpern Antheil nehmen ihre Miſchung eingehen. Während aber nach dieſen Anſichten Viele Luft die Schwere abſprachen, ſcheinen Andere aus derſelben Zeit ſie ſchwer, als einen Druck nach unten ausübend, betrachtet zu haben; ſo nigſtens ſcheint ſchon Vitruvius das Aufwärtsſteigen des Waſſers Pumpen zu erklären. Was die chemiſchen Eigenſchaften der gasar Körper angeht, ſo liegt hierüber aus jener frühen Zeit wenig vor; daß Luft zur Unterhaltung des Feuers nothwendig iſt, war erkannt; daß la tige Stoffe von denen der gemeinen Luft verſchiedene Eigenſchaften h können, hatte man gleichfalls bemerkt; ſo ſpricht Plinius davon, da manchen Orten erſtickende, an anderen brennbare Luftarten aus der auffſteigen.

tniß luftför- r Körper bei n Arabern.

Die Kenntniß der Gasarten machte in den folgenden Jahrhund nur geringe Fortſchritte. Was die Araber darüber wußten, iſt uns n zweifelhaft, da den ſpäteren lateiniſchen Ueberſetzungen ihrer Schriften, die Bedeutung einzelner Ausdrücke angeht, ſehr zu mißtrauen iſt. Bei Abendländern wird von dem 14. bis 17. Jahrhundert jedes Gas meiſ spiritus oder flatus bezeichnet; der erſtere Ausdruck findet ſich in gl Bedeutung bei Plinius, wo die aus der Erde aufſteigenden erſtick Gasarten als spiritus letales bezeichnet werden. Wenn die Ueberſetze Geber im 16. Jahrhundert des Arabers Begriff durch dieſes Wort r wiedergegeben haben, ſo will es faſt ſcheinen, als ob dieſer ſchon über g tige Körper einige Kenntniß gehabt habe. In dem Eingange zu der S ma perfectionis magisterii ſpricht er von den Chemikern, in welch ſchiedener Weiſe und aus wie verſchiedenen Körpern dieſe das Mitte Metallveredlung darzuſtellen verſuchten, und auch de supponentibus spiritibus artem fore. Er ſagt hier: Sunt et alii nitentes sese in perientiis, spiritus in corporibus figere, sed eisdem delusio simi angarias attulit et desperationem, et coacti sunt ex ea hanc scien non esse credere, et contra eam arguere. Est enim turbationis rum causa, atque sedulitas, quoniam in infusione corporum spi ita dimittunt, nec eis adhaerent, imo asperitate ignis aufugiunt. — Accidit similiter et quandoque delusio, quia et secum corpora ig effugiunt, et hoc est, cum non fixi spiritus corporum profundo separabiliter adhaeserunt, quoniam volatilis summa superat sum fixi. — — Tota illorum probatio haec est: Si corpora vultis

vertere, tunc si per aliquam medicinam fieri hoc sit possibile, per spiritus ipsos fieri necesse est; sed ipsos non fixos corporibus utiliter adhaerere non est possibile; immo fugiunt et immunda relinquunt illa. Ipsos autem fixos non est possibile ingredi, cum terra facti sunt, quae non infunditur, et tamen inclusi corporibus fixi apparent, non tamen sunt. Aut ab eis recedunt ipsis manentibus, aut ambo simul confugiunt. Solche Stellen ſcheinen am verſtändlichſten zu werden, wenn man unter Spiritus Gas verſteht, wie man dies auch gethan hat, allein dieſe Auslegung iſt nothwendig ohne Einſicht in die arabiſchen Schriften ſehr unſicher, da darunter auch Säuren oder ähnliche Körper verſtanden ſein können. Solche Stellen finden ſich indeß bei Geber noch öfters; ſo z. B. ſagt er in derſelben Schrift, wo von der Sublimation die Rede iſt: Inventio vasis aludelis est ut fingatur vas de vitro spissum, de alia enim materia non valeret, nisi forte similis esset substantiae cum vitro; solum enim vitrum et sibi simile, cum poris careat, potens est spiritus tenere ne fugiant et exterminentur ab igne.

Kenntniß luftförmiger Körper bei den Arabern

Bei den abendländiſchen Alchemiſten findet ſich nur wenig, was für die Geſchichte der Kenntniſſe über die Gaſe im Allgemeinen von Intereſſe wäre; doch herrſchte ſchon frühe die Anſicht, von der gemeinen Luft in ihren Eigenſchaften abweichende luftförmige Körper ſeien nicht weſentlich von derſelben verſchieden, ſondern nur in Folge von Beimiſchungen. Solche luftförmige Körper ſtellte man zwar damals noch nicht künſtlich dar, allein man beachtete doch die natürlich vorkommenden, und die Eintheilung der Gasarten in zweierlei Hinſicht, in athembare und nicht athembare, und in entzündliche und nicht entzündliche, kam damals in Aufnahme. Von den in Bergwerken vorkommenden Gasarten unterſcheidet Baſilius Valentinus, in ſeinem letzten Teſtamente, die entzündlichen als Beiwitterung, und die erſtickenden als Wetterſatz, und dieſe Eigenſchaften beruhen auf gewiſſen Beimiſchungen zu der gemeinen Luft; er ſagt z. B. »das iſt aber wohl zu merken, daß das Wetter darum Wetter heißet, daß es nicht eine lautere Luft iſt, wie hier oben bei uns, ſondern es führet immer etwas mit ſich, das da dicker und dem Menſchen ſchädlicher iſt, als die Luft hier oben.«

Kenntniſſe Abendländer die Mitte Jahrhunder

Den bei chemiſchen Operationen ſich bildenden Gasarten wurde wenig Beachtung geſchenkt; nahm man auch eine Gasentwicklung wahr, ſo bezeichnete man dieſe, ohne weitere Unterſuchung, als ein Hervorbrechen von Luft. So erwähnt Paracelſus der Gasentwicklung bei der Auflöſung

Kenntniſſe der Engländer bis in die Mitte des 17. Jahrhunderts.

von Eiſen in Schwefelſäure. Libavius' Kenntniß der Luftarten ſich gleichfalls auf die erſtickenden und entzündlichen Grubenwetter merkſamer war Turquet de Mayerne, welcher um 1650 Pharmacopoea die Entzündlichkeit der aus Eiſen mit Schwefelſ entwickelnden Luft hervorhob. — Unbeachtet blieben J. Rey's ſo terſuchungen (1630); er bereits ſuchte die Anſicht, daß die Luft ſ durch Verſuche zu beſtätigen, da ein Gefäß, in welches man mit L gepreßt habe, dadurch ſchwerer werde, und im Gegentheil leichter, w ihm durch Erhitzen Luft ausgetrieben worden ſei; ebenſo behauptet reits, die Luft könne Verbindungen eingehen, in welchen ſie unge dichtet ſei, und von ihrem Zutreten leitete er die Gewichtszunahm Verkalkung der Metalle ab (vgl. Seite 131 ff. dieſes Theils).

Van Helmont's Unterſuchungen.

Genauere Forſchungen über die Gaſe ſtellte gegen die Mitte Jahrhunderts van Helmont an; zu dem, was in Bezug hier im I. Theile (Seite 121 f.) mitgetheilt wurde, wollen wir hier noch nachtragen.

Van Helmont unterſchied die luftartigen Flüſſigkeiten, w ihren Eigenſchaften von der gemeinen Luft abweichen, und doch a Dämpfe ſind, zuerſt als Gaſe. Dieſen Namen gab er in Erm eines andern; paradoxi licentia, in nominis egestate halitum il ſich entwickelnde Luft) Gas vocavi, non longe a Chao veterum tum. Woher das Wort zunächſt genommen iſt, weiß man nic Juncker, dem bekannten Schüler Stahl's, ſoll es aus Gäſ bei der Gährung entſtehenden Schaume, abgeleitet ſeien. — L hielt van Helmont für Subſtanzen, welche von der Luft weſen ſchieden ſeien; ſie ſeien namentlich dichter, allein ſie ſeien ihrerſeits dicht als die eigentlichen Dämpfe. Sat mihi interim, sciri, qu vapore, fuligine, stillatis oleositatibus longe sit subtilius, multoties aëre densius. Von den Dämpfen unterſcheidet er aber ſehr beſtimmt, indem er die letzteren als nicht condenſirbar definirt: spiritus non coagulabilis; er wiederholt dieſes Merkmal, wo er Gasarten ſpricht, die er gemeinſchaftlich als Gas sylvestre bezeichnet (bekannten, welche unentzündbar ſind, und die Flamme und das nicht unterhalten): Gas sylvestre sive incoërcibile, quod in cogi non potest visibile. Auf der Nichtcondenſirbarkeit beruht genſchaft der Gaſe, bei ihrer Entwicklung mit Ueberwindung aller

ſich einen Ausweg zu verſchaffen: Gas, vasis incoërcibile, foras in aërem prorumpit; und auch die Wirkung des Schießpulvers beruht darauf: Halitum gas exprimit proxime pulvis tormentarius. Van Helmont Untersuchung über Gaſe.

Van Helmont erdachte ſich keine Vorrichtung, um die Gaſe, deren Exiſtenz er beobachtete, aufzufangen und genauer zu ſtudiren. Seine Wahrnehmungen ſind deßhalb oft unvollkommen, ſeine Zuſammenfaſſungen verſchiedener Gaſe unter demſelben Namen unrichtig, wie wir dies im I. Theil (S. 121) bereits bemerkten. Andererſeits überraſchen ſeine Angaben auch oft theilweiſe durch ihre Richtigkeit, wie aus dem a. a. O. Berichteten hervorgeht und ſich bei der Geſchichte der einzelnen Gaſe, der Kohlenſäure insbeſondere, noch beſonders ergeben wird. Van Helmont erkannte die hauptſächlichſten Umſtände, wo ſich beſondere Gaſe bilden; er hebt als ſolche hervor: die Verbrennung, die Gährung, die Fäulniß, die Einwirkung von Säuren auf Metalle, kalkartige Körper u. a.

Es wurden oben die Angaben van Helmont's zuſammengeſtellt, welche über den Unterſchied zwiſchen Gaſen und Dämpfen Aufſchluß geben. Es iſt hier noch Einiges darüber nachzutragen, weil die Anſichten über den Unterſchied zwiſchen Gaſen und Dämpfen für die Geſchichte der Erkenntniß von nicht von Wichtigkeit iſt. Van Helmont ſtatuirt einen Unterſchied zwiſchen Luft und Gas, und zwiſchen Gas und Dampf; er leugnet beſtimmt, daß ſich die Luft je zu Waſſer condenſiren könne (vgl. unten über die Verwandlung beider in einander), aber er glaubt, daß Gas in Dampf übergehen könne, und dieſer Dampf könne ſodann zu Flüſſigkeit werden. Die Ausdünſtung des kalten Waſſers bezeichnet er als Gas, aus warmem Waſſer ſteige Dampf (vapor) auf. Unter letzterem verſteht er, was wir Dunſt nennen, fein zertheiltes Waſſer; der vapor aber geht nach ihm in Gas über, nicht durch die Wärme, ſondern durch Kälte; die Wolken ſind Dampf, und ſie werden zu Gas (der Himmel wird heiter) bei Kälte. Gas kann aber nur wieder zu Waſſer werden, wenn es zuvor in Dampf verwandelt war; dieſe Verwandlung geht in der Atmoſphäre vor ſich, aber ſie würde vielleicht nicht eintreten, wenn nicht noch ein anderes Agens, das Blas coeli oder stellarum, thätig wäre.

Auf dieſe, nicht immer klaren, Aeußerungen über den Unterſchied zwiſchen Luft, Gas und Dampf folgen ſpäter eine Menge von Meinungen, welche die Verhältniſſe zwiſchen dieſen Körpern ſehr verſchieden deuten; noch vor fünfzig Jahren waren nicht wenige Chemiker der Anſicht, alles Gewichtige in den Gaſen ſei Waſſer, alle Gaſe ſeien nur veränderte Dämpfe.

Das Studium der luftartigen Subſtanzen gewann ein vermehr
tereſſe, nachdem durch Toricelli (1643) die Schwere der Luft außer
geſetzt war. Ausgezeichnete Gelehrte begannen jetzt ſich mit Unterſu
über die atmoſphäriſche Luft zu beſchäftigen, und im Zuſammenhang
auch mit der Unterſuchung anderer Gasarten. Unter ihnen iſt v

Boyle's Verſuche über Luft

Boyle zu nennen, welcher über die Veränderung der Luft durch F
nung ſchöne Verſuche anſtellte (vgl. Seite 136 f.); was er über künſt
zuſtellende Gasarten wußte, veröffentlichte er vorzüglich 1680 i
Abhandlung: Continuation of new Experiments physico-mec
touching the Spring and Weight of the Air and their Effec
second part, wherein are contained divers Experiments mad
in compressed and also in factitious Air etc. Was van He
Gas genannt hatte, bezeichnete Boyle als factitious air, erkünſte
Bei ſeinen Unterſuchungen, ob Luft künſtlich hervorgebracht werde
ſammelte er als einer der Erſten ein ſich entwickelndes Gas in geſch
Raume; um die Möglichkeit einer ſolchen Hervorbringung zu bewei
er einen Glaskolben mit verdünnter Schwefelſäure füllen, einige Ei
hineinwerfen, ſogleich das Gefäß ſchließen und mit der Mündung
Oberfläche derſelben Flüſſigkeit in einem andern Gefäß öffnen; b
ſich alsdann der Glaskolben ganz mit Luft. Allein obgleich Bo
der ſo entwickelten Luftart wußte, daß ſie entzündlich iſt, findet
nichts in ſeinen Schriften, wonach er den neuen Körper als weſent
der gemeinen Luft verſchieden angeſehen hätte; daſſelbe gilt hinſichtli
Ausſprüche über die bei der Gährung oder aus Korallen mit Eſſig
wickelnde Luftart, deren erſtickende Eigenſchaft er gleichwohl kannte.

Noch andere engliſche Gelehrten beſchäftigten ſich damals mit der A
lung und Unterſuchung der Gasarten. Boyle lenkte 1664 die Aufmer
der Londoner Societät auf den luftförmigen Stoff, welcher bei der A

und Versuche

von Auſterſchalen in Eſſig ſich entwickelt, und bald darauf machte W
den Vorſchlag, eine gährende Flüſſigkeit in eine Flaſche zu thun,
Mündung man eine mit einem Hahne verſehene Blaſe befeſtigen ſo

*) Chriſtoph Wren einer der gelehrteſten und berühmteſten Architek
1632 in Wiltſhire geboren. Er war Profeſſor der Aſtronomie an de
ham College zu London, und ſpäter zu Oxford, in der Mathematik
in allen Zweigen der Naturwiſſenſchaft zeichnete er ſich durch vielfäl
Forſchungen aus. Er ſtarb 1723.

sich entwickelnde Luft aufzufangen. Bekannt war ihm auch, daß Wein- Mayow's Verf. über Gas.
geist mit Eisen dieselbe Luftart liefere, und daß diese vom Wasser abso[rbirt]
wird. Auch machte er vor der Societät den Versuch, in einer zweihal[sigen]
Flasche Luft zu entbinden, an deren einer Oeffnung eine Blase befe[stigt]
war, und durch deren andere Scheidewasser auf Austerschaalen gegossen
wurde. Er zeigte zudem, daß diese Luftart von der aus Kupfer mit Scheide-
wasser entbindenden verschieden sei, da die letztere nicht vom Wasser verschluckt
wird. — Mayow besprach in seinem Tractatus de sal-nitro et spiritu Mayow's Versuche.
nitro 1669, ob Luft künstlich erzeugt werden könne; sein Apparat,
welcher den Beweis zu führen, war ganz der eben beschriebene von Boyle;
Mayow sammelte darin das aus Eisen mit Salpetersäure und das aus Eisen
mit unter Schwefelsäure sich entwickelnde Gas. Von der ersteren Luft-
art: licet aura a spiritu nitri et ferro mutuo exaestuantibus
orta in liquorem nunquam commigrabit, vix tamen credendum
est revera aërem esse, und von der letztern: utrum aura istius
generis revera aër sit nec ne, non adeo facile est intellectu. Allein er
hat sich nicht bestimmt darüber. Zwischen den beiden künstlich bereiteten
Gasen bemerkte er den Unterschied, daß die aus Eisen mit Salpetersäure
entbundene theilweise von der Flüssigkeit absorbirt werde, die aus Eisen
mit Schwefelsäure aber nicht. — Zu einer bestimmten Unterscheidung von
Gasen als von der Luft wesentlich verschiedenen Körpern gelangte Mayow nicht.

Viele Andere theilten zu jener Zeit, um 1670 bis 1690, Beobachtun-
gen über Luftarten mit, meist aber über natürlich vorkommende, und die
Angaben gingen nur auf die erstickenden Eigenschaften oder die Entzündlich-
keit. Das künstlich dargestellte kohlensaure Gas untersuchte noch Johann
Bernoulli *) in seiner Dissertatio de effervescentia et fermentatione Joh. Bernoulli Versuche.
(1690); er entwickelte es aus Kreide mit Säuren, und wandte zu seiner
Sammlung einen ganz ähnlichen Apparat an, wie schon Mayow und
Boyle ihn gebraucht hatten. Ueber die chemische Natur dieser Luftart gab
auch Bernoulli keinen Aufschluß; die Bereitung derselben führte er
nur als Beweis an, daß in festen Körpern Luft enthalten sein könne.

*) Johann Bernoulli, geboren zu Basel 1667, gehört der durch so viele ausgezeichnete Mathematiker berühmten Familie dieses Namens an; auch er beschäftigte sich vorzugsweise mit Mathematik, welche Wissenschaft er als Professor von 1693 an zu Wolfenbüttel, von 1695 an zu Gröningen und von 1705 an zu Basel lehrte, wo er 1748 starb.

Hales's Untersuchungen über Gaſe.

Um Vieles weiter wurde die Chemie der Gaſe durch Hales *) gebracht; ſeine Beobachtungen über dieſen Gegenſtand legte er nieder in ſeinen Vegetable Staticks, or an Account of some statical Experiments on the Sap in Vegetables, — — — —; also a Specimen of an Attempt to Analyse the Air, by a great Variety of Chymico-Statical Experiments (1727). In zwei Beziehungen zeichnen ſich ſeine Unterſuchungen vor denen ſeiner Vorgänger aus; er wandte einen beſſern Apparat zur Darſtellung und Auffammlung der Gaſe an, und verſuchte zuerſt quantitative Beſtimmungen, was die Mengen von Gas betrifft, welche bei chemiſchen Operationen hervorgebracht oder verſchluckt werden. Während die ſchon Chemiker zur Darſtellung einer Luftart meiſt daſſelbe Gefäß zur Entbindung und zur Auffammlung benutzt hatten, indem ſie ein Glasgefäß mit verdünnter Säure füllten, mit der Mündung unter dieſelbe Flüſſigkeit tauchten, und unter das Glasgefäß Kreide oder Metall brachten, — trennte Hales das Gefäß zur Entwicklung der Gaſe von dem Recipienten. Sein Apparat beſtand aus einer Retorte, deren langgezogener Hals unter die Mündung eines Glasgefäßes reichte, welches, mit Waſſer gefüllt, verkehrt in einem größern Gefäße mit der Mündung unter Waſſer aufgehangen war. In der Retorte unterwarf er viele Subſtanzen der trocknen Deſtillation, ließ andere darin gähren oder miſchte darin verſchiedene Körper; er wandte ſtets beſtimmte Mengen der angewandten Stoffe an, und beſtimmte ſo genau wie möglich, wie viel Luft ſich erzeugte. Die erhaltenen Luftarten prüfte er höchſtens auf ihre Entzündlichkeit oder das Vermögen, die Flamme zu unterhalten; oft begnügte er ſich damit, an dem Product nur den luftförmigen Charakter nachzuweiſen, ſofern es nicht condenſirbar ſei, ſondern mit der gemeinen Luft gleiche Elaſticität habe. An dem Salpetergas kannte er die Eigenſchaft, bei Miſchung mit gemeiner Luft roth zu werden, und eine beträchtliche Menge davon zu verſchlucken. Eine große Zahl von Gaſen ſtellte Hales dar, ohne indeß ihre weſentliche Verſchiedenheit von der gemeinen Luft einzuſehen; von allen Gasarten, die er entwickelte, glaubte er, daß ſie nur wegen gewiſſer Beimiſchungen abweichende Eigenſchaften

*) Stephan Hales war 1677 in der Grafſchaft Kent geboren; er widmete ſich dem geiſtlichen Stande, und ſtarb 1761 zu Riddington als Prediger und Almoſenier der verwittweten Prinzeſſin von Wales. Seine meiſten chemiſchen Wahrnehmungen enthält der I. Theil ſeiner Statical Essays (Vegetable Staticks, 1727 zuerſt erſchienen), weniger der II. (Haemastaticks, 1733).

Hales' Untersuchungen über

ren; so war er der Meinung, die Luft werde durch das Athmen oder das nnen nur in der Art zur fortgesetzten Unterhaltung dieser Processe unglich gemacht, als sie durch schädliche Dämpfe aus dem Thiere oder der nne verunreinigt werde; diese Verunreinigungen suchte er aus der verbenen Luft abzuscheiden, indem er sie durch Flanell, welcher mit verdünnKalilösung getränkt war, streichen ließ, und er glaubte seine Meinung bestät zu finden, als er die so behandelte Luft wieder geschickter zur Unterhaltung Athmens und des Verbrennens fand. Hales glaubte noch mit seinem Apte, zu dessen Füllung er nur Wasser benutzte, zu finden, daß bei der Einwirng vieler Stoffe auf einander sich nicht Luft erzeuge, sondern im Gegentheil Luft verschluckt werde. Er glaubte dies namentlich zu finden, wenn er Dämpfe in demselben entband, bei der Einwirkung von Vitriolöl auf kalk, bei der Entwicklung von Dämpfen des brennenden Schwefels. glaubte deßhalb, daß in allen Säuren viel Luft enthalten sei, und wandte Ansicht an, um die Gasentwicklung zu erklären, welche bei der Auflösung von den Alkalien und Metallen in Säuren stattfindet (vgl. Seite 32 dieses hes und den folgenden Abschnitt über Wasser und Wasserstoff).

Ungeachtet seiner zahlreichen Versuche kam also Hales doch nicht zu der Erkenntniß, daß es mehrere wesentlich verschiedene Luftarten giebt; in Alem, was er unter luftförmiger Gestalt erhielt, glaubte er reine oder verunreinigte atmosphärische Luft zu sehen; der Schluß, zu welchem ihn seine Untersuchungen führten, war auch kein anderer, als daß er den Beweis gesert zu haben glaubte, die Luft gehe in die Zusammensetzung der meisten bstanzen ein, und sei in ihnen in fester Gestalt befindlich; sie lasse sich verschiedenen Graden der Reinheit und demgemäß mit verschiedenen Eischaften aus den Substanzen wieder erhalten. Die Luft sei als ein wahs Element anzusehen, welches materiell zur Zusammensetzung der meisten per beitrage.

Boerhave's Arten.

Als ein Element betrachtete in diesem Sinne auch Boerhave die ft. In seinen Elementis chemiae (1732) handelte er weitläuftig über selbe, mehr aber die physikalischen Eigenschaften derselben als ihre chemiben hervorhebend. Boerhave besprach auch die künstliche Erzeugung Luft, und wandte hierzu einen neuen Apparat an; er stellte nämlich Versuche, ob sich Luft durch die Einwirkung zweier Körper auf einander ntwickelt, in dem Innern einer Glocke an, aus welcher er die Luft vorher ausgepumpt hatte, und aus den Beobachtungen an dem mit diesem Raume

Black's Anſichten über Gaſe.

communicirenden Barometer ſchloß er auf die Menge der ſich entbindende Luft. Aber auch er unterſchied noch nicht die verſchiedenen Luftarten, welch er ſo erhielt, als weſentlich von einander verſchieden.

Ebenſo wenig die anderen, zunächſt auf ihn folgenden Chemiker. S wurde 1750 in der Pariſer Akademie der Wiſſenſchaften eine Abhandlun von Venel über die Sauerbrunnen geleſen, worin ſtets vorausgeſe wurde, die in dieſen enthaltene Luft ſei mit der gewöhnlichen atmoſphäriſch

Anſichten.

einerlei. Scharfſinniger war Black, welcher (1755) bei ſeinen Arbeit über den Unterſchied zwiſchen den ätzenden und milden Alkalien (vgl. Se 32 ff.) die Kohlenſäure unter dem Namen der fixen Luft als ganz verſchie von der atmoſphäriſchen erkannte. Der Apparat, deſſen er ſich zu ſ Darſtellung bediente, nähert ſich ſchon ſehr der heute noch gebräuchli pneumatiſchen Vorrichtung. Black warf kohlenſaures Salz in eine Glasflaſ welche eine verdünnte Säure enthielt; die Flaſche wurde ſchnell mit ein Kork verſchloſſen, durch welchen eine ſchwanenhalsförmige Röhre ging, de anderes Ende unter ein mit Waſſer gefülltes und in Waſſer umgeſtülp Gefäß tauchte.

In dem Streite, welcher ſich nach Black über die Urſache der K cität der Alkalien erhob (vgl. Seite 37 ff. dieſes Theils), waren ſeine Anh ger zwar alle darin mit ihm einverſtanden, daß die milden Alkalien ſich d einen Gehalt an Luft von den ätzenden unterſcheiden; aber Verſchieden der Anſichten herrſchte darüber, ob dieſe in den milden Alkalien enthal Luft von der atmoſphäriſchen weſentlich verſchieden ſei, oder nicht. Ma bride erklärt ſich in ſeinen Experimental Essays (1764) für eine weſe liche Verſchiedenheit der fixen Luft von der atmoſphäriſchen; er erkannte doch, daß die erſtere in kleiner Menge in der letztern enthalten iſt. Jacqu in ſeinem Examen chemicum doctrinae Meyerianae (1769) meinte deß, beide Luftarten ſeien nicht weſentlich verſchieden. Die Frage, ob

Luftarten Anſichten.

ſolcher Unterſchied wirklich ſtatthaben könne, unterwarf um dieſe Zeit C vendiſh einer ſorgfältigen Prüfung; in ſeinen Experiments on factitio Air, welche 1766 publicirt wurden, zeigte er, daß zwei ſolcher erkünſtelt Luftarten, wie er die Gaſe nannte, von der atmoſphäriſchen Luft ganz u gar verſchieden ſind, die fixe Luft nämlich und das Waſſerſtoffgas. De

Baume's Anſichten.

meinte noch Baumé in ſeiner Chymie experimentale et raisonnée (1773 man dürfe die verſchiedenen Luftarten nicht als eigenthümliche Stoffe u terſuchen, da ſie nur Abänderungen der gemeinen Luft, Verunreinigunge

stehen durch aufgelöste fremdartige Körper, seien, sondern die Forschung Baumé's Ansicht über Gase.
müsse ausschließlich auf diese beigemischten Körper gehen, welche man von dem Auflösungsmittel, der eigentlichen Luft, zu isoliren streben müsse.

Bergman, welcher 1774 Untersuchungen über die Kohlensäure publicirte, die ihn schon mehrere Jahre beschäftigt hatten, betrachtete dieselbe nur als ein eigenthümliches Gas. — Priestley scheint bei seinen ersten Priestley's Ansichten.
Versuchen über die Gase (1772) noch die Ansicht gehabt zu haben, sie seien nur veränderte atmosphärische Luft; wenigstens meint er einmal, jede verdorbene (zur Unterhaltung des Athmens nicht taugliche) Luft, — möge sie auch dargestellt sein, indem man in gemeiner Luft Kohlen verbrannt oder Metalle verkalkt u. s. w. habe, — lasse sich stets durch Schütteln mit Wasser wieder zu athembarer Luft machen; allein er widersprach selbst bald dieser Meinung. Später behandelte er stets die verschiedenen Luftarten, von welchen er eine so große Anzahl entdeckte (vgl. I. Theil, Seite 240 ff.), als wesentlich verschiedene Körper, die indeß Zusammensetzungen unter einander sein können; wie er denn die entzündliche Luft als Phlogiston und den Stickstoff für einfachere Luftarten hielt, die atmosphärische Luft für Sauerstoff, der mit Phlogiston theilweise, den Stickstoff für solchen, der mit Phlogiston ganz gesättigt sei. Seine Ansichten hierüber sind indes nie ganz deutlich entwickelt; die Bildung von Wasser aus Sauerstoff und Wasserstoff suchte er z. B. daraus zu erklären, daß diese Luftarten Wasser in sich enthalten, und in seiner letzten Schrift: the doctrine of phlogiston established etc. (1800), erklärte er sich geradezu für die Hypothese, daß Wasser die Grundlage von allen Arten von Luft sei, und daß also ohne dasselbe keine dauernden hervorgebracht werden könne; in einigen Fällen, wie bei der leichtentzündbaren Luft, möge der Gehalt an Wasser wohl dem ganzen Gewicht des Gases entsprechen. — Sehen wir ab von den theoretischen Ansichten Priestley's, so ist noch das Verdienst hervorzuheben, welches er sich um die Chemie der Gase durch Angabe des pneumatischen Apparats erworben hat, der im wesentlichen noch unverändert nach seinen Angaben gebraucht wird. Er zuerst construirte die eigentliche Wanne mit dem Support für die mit Gas zu füllenden Gefäße, welche man bisher unbequemer durch Aufhängen oder in ähnlicher Art unter Wasser hielt. Er zuerst wandte den Quecksilberapparat an.

Unter Priestley's Zeitgenossen waren noch mehrere Chemiker der Ansicht, es gebe eigentlich nur Eine wahre Luft, und die anderen Gase seien

Lehren über Gaſe. nur Modificationen derſelben. Es gründete ſich dieſe Anſicht auf das
urtheil, welches wir bei den Anhängern Stahl's um ſo tiefer einge
zelt finden, je mehr die ganze Phlogiſtontheorie auf einer einzelnen An
dung dieſer Meinung beruhte, — daß nämlich alle Körper von gemeinſa
ausgezeichneten Eigenſchaften Modificationen oder Zuſammenſetzungen
Körpers ſeien, der als der eigentliche Träger dieſer Eigenſchaften gelten
Nach dieſer Anſicht war in allen verbrennlichen Körpern ein Phlogiſton,
allen Säuren eine Urſäure, in allem Aetzenden ein Kauſticum angenom

ner's Anſich- worden, und ſo meint auch noch Macquer in ſeinem Dictionnaire
ten. Chymie (1778), ob er gleich die verſchiedenen Gasarten getrennt,
ſondere Körper, abhandelt, die ganze Chemie ſcheine ihm darzuthun,
nur eine einzige eigentliche Luft gebe, ebenſo wie es nur Ein Feuer,
Waſſer und Eine Erde gebe, welche letztere indeß noch nicht rein dar
ſondern uns nur in Abänderungen und in Zuſammenſetzungen, welche
ier's Anſich- ſchiedenen Erdarten derſelben darſtellen, bekannt ſei. — Lavoiſier ſpra
ten. dagegen ſtets dafür aus, die Gaſe für weſentlich verſchieden zu halten;
Anſicht wurde mit der Aufnahme des antiphlogiſtiſchen Syſtems die
ſchende; die Gaſe gelten von nun an als Verbindungen eines oder me
Elemente mit Wärmeſtoff, als Körper, die unter einander nur hinſichtli
Aggregationszuſtandes, nicht hinſichtlich ihrer chemiſchen Conſtitution,
Gemeinſames haben. Durch Lavoiſier wurde auch die Bezeichnung
in das antiphlogiſtiſche Syſtem eingeführt; ſie war ſeit van Helm
nur ſelten gebraucht worden; Macquer wandte ſie zuerſt wieder allg
an und Lavoiſier behielt ſie dann bei.

So weit war hier die Geſchichte der Erkenntniß der Gaſe im
meinen zu geben; genauere Angaben werde ich bei der Berichterſtattung
die einzelnen gasförmigen Körper anführen. Ehe wir zu der Betrac
übergehen, wie ſich unſere jetzigen Anſichten über die am früheſten unter
luftförmige Flüſſigkeit, die atmoſphäriſche, ausbildeten, will ich hier noc
niges über frühere Dichtigkeitsbeſtimmungen an Gaſen mittheilen.

mmungen des Gewichts der Gaſe. Der Geſchichte der Phyſik gehören die erſten Unterſuchungen übe
ſpecifiſche Gewicht der atmoſphäriſchen Luft an; für die Geſchichte der
mie haben die Angaben über die Dichtigkeitsverhältniſſe der Gasarten
tereſſe, weil für dieſe ſpäter ein Zuſammenhang mit den Verbindung
hältniſſen nachgewieſen wurde. Mayow iſt wohl der Erſte, welcher (1

Bestimmungen spec. Gewichte d. Gase.

nische Gewicht eines künstlich dargestellten Gases zu ermitteln suchte; im Rückstande aus der atmosphärischen Luft, nachdem sie zur Unterhaltung Verbrennung gedient hat, welcher von Wasser nicht aufgenommen wird, ein, er sei etwas leichter als gemeine Luft. Später versuchte Hales keine solche Bestimmung an der durch Destillation aus dem Weinstein ten Luft, fand aber keinen Unterschied in dieser Beziehung zwischen ihm und der gemeinen Luft. Genügende Versuche über das specifi- Gewicht der Gasarten stellte zuerst Cavendish an (1766); er be- die Dichtigkeit des Wasserstoffgases zu 0,09, die des Kohlensäure- zu 1,57, die Dichtigkeit der Luft als Einheit gesetzt. Ihm folgten ley, Lavoisier und besonders Kirwan, dessen Dichtigkeitsbe- gen für die Gase vieles Ansehen genossen. In seinem Essay on ion (1787) theilte er folgende Bestimmungen mit (die eingeklam- Zahlen bedeuten die jetzt als richtig angenommenen specifischen Ge-

Gemeine Luft		1,000	(1,000)
Dephlogistisirte Luft	(O)	1,103	(1,109)
Phlogistisirte Luft	(N)	0,985	(0,971)
Salpeterluft	(N_2O_2)	1,194	(1,040)
Vitriolsaure Luft	(SO_2)	2,265	(2,219)
Fixe Luft	(CO_2)	1,500	(1,525)
Hepatische Luft	(SH_2)	1,106	(1,179)
Alkalische Luft	(N_2H_6)	0,600	(0,589)
Brennbare Luft	(H)	0,084	(0,069)

Die Bestimmung des specifischen Gewichts der Gasarten erhielt für hauptsächliche Wichtigkeit, nachdem Gay-Lussac (1808) seine ungen über die einfachen Verbindungsverhältnisse der Gase gemacht und man daraus zur Erkenntniß des Zusammenhanges zwischen dem ren Gewicht eines Körpers im Gaszustande und seinem Atomgewichte men war (vgl. Seite 377 ff. im II. Theile). In dieser Beziehung n auch von jetzt an Bestimmungen der Dampfdichtigkeit häufiger hmikern ausgeführt; Gay-Lussac selbst untersuchte mehrere Dämpfe ese Eigenschaft schon 1809. Die Bekanntwerdung von Dumas' de (1826), die Dampfdichtigkeit zu ermitteln, trug endlich vorzüglich ei, daß solche Bestimmungen jetzt so vielfach vorliegen.

Erkenntniß des wahren Verhältnisses der Gase den Dämpfen.

Mit der genauern Erkenntniß der Gase als von der gemeinen Luft ederer Körper hatte man sie auch von den Dämpfen unterschieden, in-

kenntniß des
en Verhältniſ-
r Gase zu den
Dämpfen.

dem man die eigentlichen Gase als permanent elastisch-flüssige, die Dämpfe als condensirbare elastisch-flüssige Körper definirte. Lavoisier machte zu schon 1784 darauf aufmerksam, daß diese Verschiedenheit keine absolute | indem z. B. der Aether in einer Atmosphäre, in welcher das Quecksilber etwa 20 Zoll hoch stehe, als wahres Gas erscheinen müsse. Jener Unterschied wurde indeß doch noch lange anerkannt, und die Ansicht, daß gewissen Körpern die Gasform wesentlich zukomme, erhielt sich, bis Faraday (1823), nachdem er auf H. Davy's Anregung die Einwirkung der Wärme auf Chlorhydrat in verschlossenen Gefäßen studirt und die Condensation des Chlors außer Zweifel gesetzt hatte, ein Verfahren kennen lehrte, um auch bis dahin für permanent gasförmig gehaltene Körper in den tropfbaren gen Zustand überzuführen.

---

hten über die
litution der
mosphäre.

Gehen wir nach dieser allgemeinen Betrachtung der Erkenntniß schiedener Gasarten zu der Untersuchung über, welche Ansichten man die atmosphärische Luft hegte. In chemischer Beziehung ist aus der wo die atmosphärische Luft für ein Element galt, die Ansicht vorzüglich tig, daß sich die Luft in Wasser, und umgekehrt, verwandeln könne; dem haben wir dann noch durchzugehen, wie die Luft als ein zusammengesetzter Körper erkannt worden ist.

er die Ver-
lung von Luft
Wasser in ein-
ander.

Seit Aristoteles galten Luft, Wasser, Feuer und Erde als mente, aber eine Verwandlung derselben in einander wurde für möglich ten (vergl. Seite 269 ff. im zweiten Theile). Plinius spricht sich diese Verwandlung mehrmals deutlich aus; nach ihm entstehen die (Wasser) durch Verdickung der Luft: aër densatur nubibus, oder: negaverim, nubes liquore egresso in sublime, aut ex aëre coacto liquorem gigni. Die Luft (welche sich als Wind kund giebt) entsteht gekehrt aus dem Wasser: Ventos, vel potius flatus, posse et ex aq siccoque anhelitu terrae gigni non negaverim; posse et aquis aëra spirantibus, qui neque in nebulam densetur, nec crassescat in nub Diese Meinung erhielt sich lange. So glaubte Paracelsus, die besteht aus Wasser und Feuer, das erstere gehe durch Einwirkung des letzt in wahre Luft über. Zuerst leugnete dies van Helmont, welcher gera zu die Behauptung aufstellte: aquam nunquam, nequidem per frig

[illegible], aut in aëreum, ullis naturae aut artis conatibus, mutari posse, et [illegible] aëreum nullis saeculis aut dispositionibus (nequidem pro gut-[illegible]nien) in aquam reduci posse. Durch die ſtärkſte Compreſſion, ver-[illegible]te, könne die Luft nicht zu Waſſer verdichtet werden, und er ſtützte ſich [illegible] Verſuch, wo bei ſtarker Zuſammendrückung der Luft in einer [illegible] Pumpe dieſe zerſprengt wurde, was nicht geſchehen ſein könne, [illegible] die Luft zu Waſſer verdichtet hätte. Ebenſo leugnete Boyle be-[illegible], daß eine Verwandlung von Luft in Waſſer oder umgekehrt ſtatt-[illegible]könne. Doch blieb dieſer Gegenſtand noch lange ſtreitig; Newton [illegible] den Waſſerdampf als einen der Luft mindeſtens nahe verwandten [illegible]angeſehen zu haben; aqua calore convertitur in vaporem, qui est [illegible] quoddam aëris, meint er in der Optice (1701). So behauptete [illegible]die Verwandelbarkeit des Waſſers in Luft in Deutſchland Eller [illegible], in Frankreich Demachy 1774, und beſtimmt glaubte noch de Luc [illegible]Idées sur la Météorologie (1786), der Waſſerdampf könne ſich [illegible]Einwirkung der Elektricität in gemeine Luft und dieſe wiederum in [illegible] verwandeln, und nur auf dieſe Weiſe laſſe ſich die oft plötzliche [illegible]bung erklären.

Ueber die Verwandlung von Waſſer in Luft.

[illegible]Anſicht wurde dadurch widerlegt, daß man die Luft als eine Zu-[illegible]ſetzung von einfachen Stoffen kennen lernte, welche weder einzeln in [illegible]verwandelbar ſind, noch ſich zu chemiſchen Verbindungen vereinigend [illegible] hervorbringen können.

Erkenntniß wahrer Zuſammenſetzung der Atmoſphäre.

Die Nothwendigkeit der Luft zur Unterhaltung des Athmungsproceſſes [illegible] von Anfang an erkannt ſein; in Beziehung hierauf wird auch die Luft [illegible] den früheſten Zeiten zu den Elementen, zu den Dingen, deren Vor-[illegible]ſein für die Exiſtenz einer Menge von Gegenſtänden nothwendig iſt, ge-[illegible]. Bis zu dem 17. Jahrhundert wird aber ſtets die atmoſphäriſche Luft [illegible] einfacher Körper betrachtet, der als Ganzes wirke; der Chemiker, wel-[illegible] im Anfange jenes Jahrhunderts die gründlichſten, ſeiner Zeit weit vorgrei-[illegible]den Kenntniſſe über die Luft als einen Körper, der chemiſche Verbindungen [illegible]ſehen im Stande ſei, beſaß — Jean Rey war (1630) der Anſicht, atmoſphäriſche Luft wirke als Ganzes, nicht etwa nur theilweiſe, wenn ſie Gewichtszunahme der Metalle bei der Verkalkung hervorbringe. Aber [illegible] die Mitte des 17. Jahrhunderts werden ſchon Anſichten geäußert, [illegible]he die atmoſphäriſche Luft als eine Miſchung verſchiedener Körper be-

ichern darüber, e die Luft bei Athmen wirkt.

trachten laſſen. Nach dieſen Anſichten iſt zwar die atmoſphäriſche Lu Element (und ſogar, nach der Meinung Vieler, wie in dem Vorhergeh weitläufiger entwickelt worden iſt, der einzige an und für ſich luftförmig per), aber ſie enthält Beimiſchungen, welche für gewiſſe Proceſſe, wie das Athmen und das Verbrennen, vorzugsweiſe wirkſam ſind. Die ſuchung, wie die Luft bei dem Athmen wirkt, ſteht in ſo engem Z menhange mit der Erkenntniß ihrer Conſtitution, daß wir hier nothw den Anſichten über das Athmen, ſo weit ſie vom chemiſchen Stan aus entwickelt wurden, Aufmerkſamkeit ſchenken müſſen.

Van Helmont bemerkte ſchon, daß, wenn in einem mit L abgeſperrten Gefäße ein Licht brennt, das Waſſer in das Gefäß hinein und in der zuletzt noch vorhandenen Luft die Flamme erliſcht; doch ſuchte er dieſe Luft nicht genauer. Andere Anſichten darüber, inwiefe

wiſſe Anſicht.

Luft durch Gehalt an gewiſſen Beſtandtheilen wirkt, äußerte Sylvius le Boë, und zwar zunächſt in Beziehung auf den Athmungsproceß. ſeiner Disputatio de respiratione usuque pulmonum (1660) entwick ſeine Gründe, weßhalb er das Athmen als etwas der Verbrennung Aehnliches betrachte. Die Aehnlichkeiten ſind indeß nach ihm nur äuß daß nämlich, wie ſtarkes Feuer den Zutritt von mehr Luft nöthig als ſchwaches, ſo auch bei ſtarkem Athmen mehr Luft verbraucht werd bei ſchwachem, und daß mit der Abſperrung der Luft das Verbrennen das Athmen gleichmäßig unterbrochen werden. Ganz anders aber nach ihm die Luft bei dem Athmen, als bei dem Verbrennen. Das treten von Luft in den Körper wirkt nämlich nach Sylvius nicht w erregend, ſondern abkühlend; er ſieht das Athmen nicht wie das Br nen als eine Quelle der Wärme an. Als den Ort der Wärmeerzeu in dem menſchlichen Körper betrachtet Sylvius das Herz; Wärme hier frei, indem ſäuerlicher Milchſaft mit alkaliſchem Blute zuſammenk und aufbrauſe (vergl. Seite 136 ff. im I. Theile). Die Wirkung de geathmeten Luft beſtehe nun darin, die Hitze, welche das Blut bei dem brauſen in dem Herzen angenommen habe, zu mäßigen, und bei dem athmen werden die bei jenem Aufbrauſen entwickelten Dämpfe ausgeſ Die kühlende Wirkung aber verdanke die Luft dem Gehalt an einem kü den Salze, an Salpeter. Ueber das Vorkommen von Salzen in der ſprach ſich Sylvius noch weiter in einer Rede de affectus epidemii dae anno 1669 grassantis causis naturalibus aus; nach ihm ſind u

ns ansichten van Helmont's waren hier wiederzugeben, weil in
erst eine Meinung auftritt, welche später allmälig sich verbessernd
lich richtigen Urtheilen über die Wirkung Eines Bestandtheils der
äre führte, die Meinung nämlich, in der Luft seien salpetrige Theil-
halten. Zunächst findet man dies wieder vermuthet von Hooke
Micrographia (1665), welcher hier allgemein behauptete, in der
inde sich ein Bestandtheil, welcher einem im Salpeter zu findenden
ei, ohne jedoch diese Ansichten weiter zu entwickeln (vergl. die Ge-
er Verbrennungstheorieen, Seite 133 dieses Theils). Ausführlicher
Annahme, daß in der Luft salpetrige Theilchen existiren, welche an
rennung, dem Athmen, der Bildung von Säuren u. s. w. einen
Antheil nehmen, von Mayow (Tractatus duo de respiratione et
hiúde 1668 und besonders Tractatus quinque medico-physici
ntwickelt. In dem letztern Werke enthält die Abhandlung de Sal-
Spiritu nitro-aëreo so vieles hierher Gehörige vom größten In-
daß eine weitläufigere Analyse eines Theils derselben hier zu geben
ayow beginnt mit einer Untersuchung über die Zusammensetzung
peters. Er kommt zu den Schluß, der Salpeter bestehe aus einer
gen Säure und Alkali. Er spricht nun von der Entstehung des
; hierzu trage die Luft bei, denn ausgelaugte Salpetererde belade
mit dem Salze, wenn sie nochmals längere Zeit der Luft ausge-
. Aber nicht der ganze Salpeter stamme aus der Luft, denn er
nicht flüchtig, und auch das Alkali in ihm sei es nicht; nur der
Theil des Salpeters komme aus der Luft, der fixe hingegen von

Mayow's Ansichten über das Athmen und den Ursprung der thierischen Wärme.

Mayow's Anſich- ten über das Ath- men und den Ur- ſprung der thieri- ſchen Wärme.

fuerint, aciditatem quandam contrahant, et aliquatenus nitrosa dant. Porro chalybis limatura, aëri humido exposita, haud aliter a liquoribus acidis corroditur, et in crocum martis aperitivum con titur. Ut videatur spiritum quendam acidum nitrosumque in aëre sidere.

Dieſer Schluß iſt der Uebergang zu Mayow's Syſtem, und ſelbſt iſt richtiger, als die Schlußfolgerung, durch welche er zu der Auf deſſelben gelangte. Mayow erinnert zuerſt, die Luft könne unmöglich Salpeterſäure in ſich enthalten, denn dieſe wirke auf die Thiere Flamme ganz anders, als die Luft. Alſo könne die Salpeterſäure bildet in der Luft vorhanden ſein; quanquam autem spiritus nitri ab aëre non procedit, credendum tamen est, partem ejus aliq aëre oriundam esse, aus den vorhin angezeigten Gründen.

Mayow geht nun direct zu dem Beweis über, daß dieſer Luft, welcher zu der Bildung der Salpeterſäure beiträgt und in ihre menſetzung mit eingeht, zugleich der Theil der Luft iſt, welcher die Verb unterhält. Concedendum esse arbitror, nonnihil, quicquid sit, a ad flammam quamcunque conflandam necessarium esse; denn ſperrung der Luft verlöſcht die Flamme. At non est existimandum, bulum igneo-aëreum (dieſer das Verbrennen unterhaltende Stoff) aërem esse, sed tantum partem ejus magis activam, subtilemque; in einem (mit Waſſer abgeſperrten) Raume verlöſchen die Lichter eher, die ganze Luft verzehrt iſt.

Dieſer das Verbrennen unterhaltende Theil der Luft iſt nun nicht peter, wie Einige glauben, wohl aber arbitrari fas est, particulas igneas, ad flammam quamcunque sustinendam necessarias, in sal- hospitari, partemque ejus magis activam igneamque constituere; die Zumiſchung von Salpeter zu einer brennbaren Subſtanz erſetzt den tritt der Luft; Schwefel brennt im luftleeren Raume nicht, wohl aber, ihm Salpeter beigemiſcht iſt. Mayow kommt ſo zu dem Schluß, tem nitri aëream nihil aliud, quam particulas ejus igneo-aëreas und bemerkt dann: Circa partem spiritus nitrosi aëream statuim eam nihil aliud esse, quam particulas igneo-aëreas, quae ad flam quamcunque conflandam omnino necessariae sunt. Quocirca parti las istas igneas, aërique communes, particulas nitro-aëreas : spiritum nitro-aëreum in futurum nuncupare liceat.

ich wirke bei der Gährung (vergl. da), wie im 5. Kapitel de fer-
ie auseinandergesetzt wird. In dem 6. Kapitel endlich spricht Mayow
nitro-aëreo, quatenus obrigescentiam vimque resiliendi rebus
hier kommt für unsern Gegenstand nichts besonders Bemerkens-
vor; im 7. zeigt er, vim aëris elasticam a spiritu nitro-aëreo
e; er zeigt hier, daß bei der Verbrennung (in mit Wasser abge-
Gefäßen) das Volum der Luft vermindert wird, ebenso bei dem
Die Analogie zwischen dem Athmungs- und dem Verbrennungs-
weist Mayow noch, indem er durch das Experiment zeigt, daß das
ines Thiers und das Brennen einer Kerze in einem gewissen Raume
halb so lang stattfindet, als das Athmen des Thiers allein, oder
nen der Kerze allein. Er schließt: credendum est, animalia
particulas ejusdem generis ex aëre exhaurire. Er hebt her-
bei der Verbrennung und dem Athmen eine Luft zurückbleibt, wel-
unterhaltung dieser Processe unfähig ist, und er wiederholt den
nicht die ganze Luft sei zur Respiration und zur Verbrennung taug-
bespricht dann, wie die particulae nitro-aëreae, welche der Luft
Verbrennung und das Athmen entzogen werden, ihr wohl wieder
und vermuthet, sie mögen ihr durch die Sonnenstrahlen wieder
werden. In dem 8. Kapitel handelt er de spiritu nitro-aëreo,
ab animalibus hauritur. Er sucht hier zu beweisen, daß bei dem
ie particulae nitro-aëreae aus der Luft von dem Blute in den
sorbirt werden, und daß dadurch eine Gährung entstehe, welche mit

...w's Ansich- ...ber das Ath- ...und den Ur- ...g der thieri- ...n Wärme.

venösen mit den particulis nitro-aëreis hervorgebracht. — Die anderen ...pitel enthalten nichts für unsern Gegenstand besonders Wichtiges.

Was die anderen Bestandtheile der Luft angeht, welche sie mit ... spiritus nitro-aëreus constituiren, so ermittelte Mayow, daß die ... welche nach dem Verbrennen in geschlossenen Gefäßen über Wasser ... bleibt, etwas leichter ist, als die gemeine Luft, und daß sie die Ver... nung nicht unterhält und von Wasser nicht absorbirbar ist.

...s' Ansichten das Athmen den Ursprung thierischen Wärme.

Mayow's scharfsinnige Ideen fanden Anklang bei ... seiner Landsleute; in ähnlicher Art, wie er es versucht hatte, ... auch der berühmte Arzt Thomas Willis, eine Erklärung ... Athmen und die Entstehung der thierischen Wärme zu geben. ... hatte das Athmen als einen dem Verbrennen ähnlichen Proceß ... tet, weil in beiden Fällen Absorption des spiritus nitro-... stattfinde; die Entstehung der Blutwärme hatte er als auf einer ... rung beruhend betrachtet. Willis hingegen betrachtet das ... und das Verbrennen als gleiche Processe; durch die Respiration ... eine wahre Verbrennung eingeleitet, die nur sehr langsam vor sich ... Seiner Abhandlung: Affectionum, quae dicuntur hystericae et ... pochondriacae, Pathologia spasmodica vindicata (1671), ist eine ... citatio medico-physica de sanguinis incalescentia sive accensione ... gefügt, worin folgende Meinungen vertheidigt werden: Die Blut... könne nur auf dreierlei Arten entstehen, auf welche allein Flüssigkeiten ... zu erhitzen vermögen; durch Zuführung von Wärme, oder durch ... schung von Säuren mit anderen Körpern, oder durch Verbrennung. ... die Blutwärme eine Wirkung der beiden ersteren Ursachen sei, wird ge... net, aber er behauptet, daß sie von der dritten Ursache herrühre: Q... tertium, quo liquida effervent, modum: licet durus videatur ... sanguinem accendi, attamen cum nulli praeterea possumus, ... vetat huic causae incalescentiam ejus adtribuere? Er stützt sich bei ... ner Beweisführung auf die Verbrennungstheorie, welche wir schon ... (Seite 135) mitgetheilt haben, und erklärt nun die Athmungserschei... gen. Ersticken ist nach ihm die Folge davon, daß die particulae nitro... welche einen Bestandtheil der Luft ausmachen (weßhalb Salpeter ... gut als Luft die Verbrennung unterhalten kann), nicht mehr in die Lu... treten können; in den Lungen geht nach ihm die Einwirkung dieser ... tikeln auf das Blut vor sich. Die Verbrennung des Blutes im Men...

et quia sanguis tum primo in pulmones irruens, ibidemque
ssu potitus, exardescere incipit, visceris istius caro prius ru-
mox in subalbidam, instar carnis elixae, mutatur, atque san-
insignem alterationem subit, nam qui e dextro cordis sinu
monica atropurpureus fluit, inde statim e pulmone redux,
coccineum et quasi flammeum inducit, adeoque rutilans si-
cordis sinum et arterias appendices pertransit. — — Quod
pectat ad colorem sanguinis, inter circulandum ab atropur-
in coccineum, et ab hoc in illum, tam varie immutatum,
us causam immediatam esse, acris nitrosi cum sanguine
ionem; quod certe constat, quia mutatio in coccineum ibi-
incipit, ubi sanguis aëris accessu maxime potitur.

Boyle's Ansichten über die Zusammensetzung der Luft.

h Boyle beſchäftigte ſich mit der Unterſuchung, inwiefern Ath-
Verbrennen die Luft verändert, und ob ein beſtimmter Beſtand-
Luft hieran beſondern Antheil nehme; ſeine Tracts, containing
us about some hidden qualities of the Air (1674), ſeine Second
tion of new Experiments physico-mechanical touching the
nd Weight of the Air and their Effects, wherein are contai-
rs Experiments made both in compressed and also in facti-
, about Fire, Animals etc. (1680), ſeine General history of
(1692) und mehrere andere Schriften aus dieſer Zeit enthalten
hingehörige. Doch war Boyle zu vorſichtig, als daß er ſo be-
Schlußfolgerungen wie ſeine Vorgänger gewagt hätte. Boyle

Anſichten die Zuſammenſetzung der Luft.

der Luft wirklich ſalpeterartig ſei; though I agree with them, in thinking, that the air is in many places impregnated with corpuscles of a nitrous nature, yet I confess, that I have not been hitherto convinced of all, that is wont to be delivered about the plenty and quality of the nitre in the air: for I have no found, that those, that build so much upon this volatile nitre, have made out by any competent experiment, that there is such a volatile nitre abounding in the air. Welches aber die anderen Beſtandtheile der Luft ſeien, unterſuchte Boyle nicht; namentlich unterließ er es, genauer die Natur des Rückſtandes der Luft zu unterſuchen, welcher bei der Verkalkung von Metallen in geſchloſſenen Räumen blieb. Dieſe Lücke wurde ſpäter zuerſt von Hawksbee ausgefüllt, welcher 1710 die Luft, die über glühende, in Röhren eingeſchloſſene, Metalle hingeſtrichen war, genauer prüfte; er fand, daß die ſo veränderte Luft unathembar iſt, und die Flamme auslöſcht.

Anſichten die Atmoſphäre um 1700.

Während man in England gegen das Ende des 17. Jahrhunderts, nach Mayow's und Willis' Bemühungen zu urtheilen, auf dem beſten Wege zu ſein ſchien, die Zuſammenſetzung der atmoſphäriſchen Luft, und insbeſondere denjenigen ihrer Beſtandtheile, welcher an der Verkalkung, der Verbrennung und dem Athmen activen Antheil nimmt, zu erkennen, ſchenkte man in den anderen Ländern dieſem Gegenſtande nur wenig Aufmerkſamkeit, und wo dies geſchah, verwickelte man ſich in irrigen Anſichten. So herrſchten in Deutſchland zu jener Zeit noch die verworrenen Meinungen von ſchwefligen, mercurialiſchen und ſalzigen Theilchen, die in der Luft ſein. In dieſem Sinne behauptete der kurbrandenburgiſche Leibarzt Elsholz in den Ephemeriden der deutſchen Naturforſcher 1675, die Luft enthalte ſalzige (ſaure) Beſtandtheile, denn Kolkothar (der Rückſtand von der Deſtillation des Eiſenvitriols) liefere bei wiederholter Deſtillation neuerdings Schwefelſäure, wenn er zuvor lange der Luft ausgeſetzt geweſen ſei; und die ſchwefligen Theile aus der Luft laſſen ſich nach ihm in gläſernen Gefäßen unter der Form eines braunen Pulvers aus den Sonnenſtrahlen ſammeln. So auch ſchloß Stahl noch in ſeiner »ausführlichen Betrachtung und zulänglichem Beweis von den Salzen« (1723), daß in der Atmoſphäre Schwefelſäure enthalten ſei, weil aus einer (unreinen) Potaſchelöſung, welche der Luft lange ausgeſetzt bleibe, ſchwefelſaures Kali auskryſtalliſire. Und ſolche Behauptungen konnten bei vielen Chemi-

ng von Körpern in ihr nur vermindert, nicht gänzlich abſorbirt wird,
r zieht daraus nicht den Schluß, daß nur ein Theil der Luft bei der
nnung mitwirkt. Er iſt der Anſicht, daß bei dem Athmen Luft von
lute in den Lungen abſorbirt wird, allein er läßt auch hier die Ab-
n auf die ganze Luft, nicht auf nur einen Theil derſelben, gehen. So
erhave in ſeinen Elementis Chemiae (1732) weit entfernt davon,
ben, die thieriſche Wärme hänge mit dem Athmungsproceſſe zuſam-
ſondern er ſtellt ſich vor, ſie entſtehe durch die Reibung des Blutes
inneren Wandungen der Adern. An fluida tritu calorem non
nt? fragt er, und fährt fort: si elastica, omnino. Si non elastica,
ter. Unde aqua difficulter tritu calet. Attamen si fluida non
urgentur impetu summo, per angustissimos canales, calor ab
in iis suscipitur, quia Elementa ultima in his elastica utcunque
ur esse. Si vero fistulae elasticae sint, per quas liquor agitur,
nto ardentior poterit calor gigni. Hinc sanguis noster elasti-
er arterias elasticas violenter actus, calet in motu sanitatis. At
quo indoles sanguinis plus vergit in ingenium aquae neutiquam
e, eo minus caloris intra corpus producitur; aut etiam, quo in
ipsis elater magis deficit. Das Athemholen hat nach Boerhave,
wie es ſchon Sylvius de le Boë (Seite 190) ſich gedacht hatte,
eck, das Blut in den Lungen abzukühlen, welches hier, wo es die
Reibung ausübe, ſich ſonſt ſo ſtark erhitzen würde, daß eine Zerſe-
eſſelben augenblicklich erfolgen müßte. Sanguis in arctos, elasticos,

Boerhave's Anſicht über das Athmen und den Urſprung der thieriſchen Wärme.

...e's Ansicht ...s Athmen ...n Ursprung ...hierischen ...Wärme.

frigidior longe, quam hic sanguis. Et, per Malpighiana, sanguis ... in arteriolas minimas fusus, quae vesiculis pulmonum tenuissimis ap... plicantur undique, per superficies ergo incredibiliter latas, exponit... aëri per omnia momenta temporis renovato, adeoque semper frigi... unde sanguis, ex se, in nulla iterum totius corporis plaga refrigerat... plus, hoc respectu, quam in pulmone nostro. Vah! quae mirabil... ubi in alios, necessarios, usus maxime calefieri debebat sanguis, ... rursum maxime refrigerari omnino debuit ob alias, aeque necess... causas. Salva vitae integritate, non poterat sanguis, chylusque re... apte agi per omnes totius machinae fistulas vitales, nisi vi summi... tus solveretur in elementa subtilissima, maximeque divisa, in pu... bus; id vero fieri haud poterat sine ingenti simul nato calore. Si ... tem ille tantus mansisset applicatus sanguini non refrigerato simul ... alias, et quidem eodem pariter tempore applicatas, causas; omnis ... sanguis, inquam, brevissimo tempore, totus computruisset, atque ... lisset omnium sane pestilentialissimo morbo vitam. Auf diese ... urtheilte Boerhave über das Athemholen und die thierische Wärme, ... trauisch gemacht durch die großen Irrthümer, welche die iatroche... Schule begangen hatte, gegen alle Erklärungsweisen, welche die Leben... cesse auf chemische zurückzuführen suchten.

Black hat Nichts über die Zusammensetzung der Atmosphäre geäußert, wohl aber constatirte er (1757), daß bei dem Athmen fixe Luft erzeugt wird, dieselbe, welche die ätzenden Alkalien mild macht. Er überzeugte sich davon, weil die ausgeathmete Luft, durch ein Glasrohr in Kalkwasser geblasen, dieses fällt, und er glaubte, das Athmen bestehe vorzugsweise, wenn nicht ausschließlich, in der Verwandlung der atmosphärischen Luft in fixe.

Endlich kam die Zeit, wo durch die so verschiedenartigen Bestrebungen Priestley's, Scheele's und Lavoisier's die Constitution der Atmosphäre festgestellt und die Natur ihrer einzelnen Bestandtheile genauer untersucht wurde.

...y's Arbeiten ...er die Con... ...n der Atmo... ...phäre.

Priestley's Arbeiten, welche hierher gehören, stehen keineswegs unter sich in einem streng folgerechten Zusammenhange; er entdeckte Vieles, was auf die Zusammensetzung der Atmosphäre Bezug hat, ehe er diesen Gegenstand als eigentliches Ziel seiner Untersuchungen sich vorsetzte. Schon 1771 fand er, daß die fixe Luft, welche sich bei dem Athmen bildet und die atmo-

n Vorhandensein zu ahnen; nur empirisch wies er nach, daß dieses
t atmosphärischer Luft eine um so beträchtlichere Raumsverminde-
rvorbringt, je weniger sie bereits durch den Athmungsproceß verdor-
In demselben Jahre veröffentlichte er die Entdeckung, daß, wenn
hlen in einem mit Wasser abgesperrten Glasgefäße durch ein Brenn-
zündet, fixe Luft entsteht; daß ein Fünftheil von der angewandten
rbei in fixe Luft umgewandelt und von Kalkwasser absorbirbar wird,
rückständige Luft weder das Verbrennen noch das Athmen zu unter-
ähig ist, noch von einer feuchten Mischung aus Eisenfeile und Schwe-
birt wird. Er betrachtete weder diese rückständige Luft als einen Be-
il der Atmosphäre, noch jene Luft, welche bei der Verbrennung in
umgewandelt wurde. Schon ein Jahr früher, wie er gleichfalls
röffentlichte, hatte er sogar diesen letztern Bestandtheil der Luft
rein erhalten, durch Erhitzung des Salpeters in einem Flintenlauf,
hatte bemerkt, daß das sich hier entwickelnde Gas die Verbrennung
befördert. Erst 1774 widmete er diesem Bestandtheile der Luft
ufmerksamkeit; am 1. August dieses Jahres stellte er aus dem ro-
eckfilberkalk durch Erhitzung ein Gas dar, das vom Wasser nicht
wurde, und in welchem die Verbrennung mit größerer Lebhaftig-
onst, stattfand. Priestley's erste Schlußfolgerung erinnert, zum
al, an die salpetrigen Theilchen in der Luft, welche Hooke, Ma-
Willis supponirt hatten; die Eigenschaft des neuen Gases, auf
nde Substanzen ähnlich wie Salpeter zu wirken, leitete ihn zuerst auf

Entdeckung des Sauerstoffgases.

ob das Queckſilber vielleicht bei ſeiner Bereitung dieſes Gas auf der Luft anziehe, an der Mennige, welche auf ähnliche Weiſe dargeſtellt wird, und er erhielt aus dieſer daſſelbe Gas. Er fand ſpäter, daß dieſe Luftart etwas ſchwerer iſt, als gewöhnliche Luft, und von 1775 an vertheidigte er die Anſicht, ſie ſei das eigentliche Unterhaltungsmittel des Athmens und des Verbrennens, ſie ſei reine, von Phlogiſton freie, alſo dephlogiſtiſirte Luft, und in der gemeinen Luft ſei ſie als Beſtandtheil enthalten, mit anderer Luft, phlogiſtiſirter, gemengt.

ford's Entd. des Stickſtoffs.

In Beziehung auf dieſen andern Beſtandtheil der Luft hatte man inzwiſchen gleichfalls Fortſchritte gemacht. Prieſtley's Landsmann Rutherford zeigte 1772, daß, Hales' Anſicht (vergl. Seite 183) entgegen, die atmoſphäriſche Luft durch den Athmungsproceß nicht nur durch Beimiſchung mit ſchädlichen Dämpfen verdorben wird, ſondern daß ſie einen Beſtandtheil in ſich enthält, welcher an und für ſich zur Unterhaltung des Athmens und des Verbrennens unfähig iſt. Er ſtellte dieſen dadurch dar, daß er aus Luft, in welcher Thiere geathmet hatten, die fixe Luft durch Kalilauge entfernte; der Rückſtand verlöſchte, im Widerſpruch gegen Hales' Behauptung, die Flamme und erſtickte die hineingebrachten Thiere.

's Arbeiten ie Conſtitu- der Atmo- phäre.

Geordneter, als Prieſtley's Verſuche, und nach dem Ziel der Unterſuchung bewußter hinſtrebend, waren Scheele's Arbeiten über die Conſtitution der Atmoſphäre. Sie ſind in ſeiner »Abhandlung von Luft und Feuer« zuſammengeſtellt, welche 1777 zuerſt gedruckt wurde, waren aber, wie Bergman in ſeinem Vorbericht erinnert, ſchon zwei Jahre früher vollendet, wornach alſo die hier zu erwähnenden Entdeckungen von 1774 und 1775 datiren. In dieſer Abhandlung ſtellt Scheele gleich nach der Einleitung den Satz auf: »Die Luft muß aus elaſtiſchen Flüſſigkeiten von zweierlei Art zuſammengeſetzt ſein.« Er beweist dies zunächſt durch eine Reihe von Verſuchen, wo durch gewiſſe (abſorbirende) Mittel ſtets nur ein Theil der atmoſphäriſchen Luft hinweggenommen wurde. In Gefäße von beſtimmtem Rauminhalt brachte er Schwefelleberſolution, eine Auflöſung von Kali, welche mit den Dämpfen von brennendem Schwefel geſättigt war, trocknende Oele, den feuchten Niederſchlag aus Eiſenvitriollöſung mit Kali, Eiſenfeile mit Waſſer und ähnliche Subſtanzen, und ſperrte die Gefäße ab; nach einiger Zeit öffnete er ſie unter Waſſer, und es fand ſich ſtets, daß jetzt weniger Luft in den Gefäßen enthalten war,

ſetzung des erſtoffs und Stickſtoffs.

s zuerst; es fehlten 20 bis 30 Procent der ursprünglich angewandten Scheele's Arbeiten über die Constitution der Atmosphäre.
uft. Dabei bildete sich, wenn Schwefelleber als luftvermindernde Mittel
ngewandt wurde, Schwefelsäure. Scheele erklärte sich den Vorgang fol-
ndermaßen: Die Luft habe das Phlogiston, den einen Bestandtheil des
Schwefels, an sich gezogen, wodurch der andere Bestandtheil, die Schwe-
felsäure, frei geworden sei; er glaubte zuerst, das Phlogiston habe die Ei-
nschaft, wenn es sich mit Luft verbinde, die Elasticität derselben zu ver-
indern, d. h. zu bewirken, daß sie einen kleinern Raum einnimmt, als
ehor. Er sah aber auch ein, daß in diesem Falle die bei den Versuchen
ückständig bleibende Luft specifisch schwerer sein müsse, als die atmosphä-
sche, weil die erstere in diesem Falle nur die letztere auf einen kleinern
aum zusammendrückt und zudem noch mit Phlogiston beladen wäre.
llein zu seinem Erstaunen fand er diese rückständige Luft specifisch leichter,
s die gemeine. Aus den vorhergehenden Versuchen glaubte also Scheele
n schließen zu können, daß die Luft aus zwei von einander verschiedenen
üssigkeiten bestehe, von denen die eine (welche er verdorbene Luft
annte, weil sie das Athmen und Verbrennen nicht unterhalten kann) gar
eine Neigung habe, das Phlogiston an sich zu ziehen, die andere hingegen
zu solcher Attraction eigentlich aufgelegt sei und welche letztere zwischen
em dritten und vierten Theile von der ganzen Luftmasse ausmache", wo
er diese letztere Luftart, nachdem sie sich mit dem Phlogiston verbunden
abe, hinkomme, sei durch besondere Versuche zu bestimmen. Er stellte diese
n folgender Weise an. Er ließ Phosphor oder Wasserstoffgas in einem
geschlossenen Kolben brennen; es hatte beträchtliche Verminderung des Luft-
olumns Statt; wenn er ein Wachslicht oder Kohlen statt des Phosphors
ewandte, so glaubte er keine Verminderung der Luft wahrzunehmen, aber
r fand, daß sich dafür fixe Luft bildet, und zwar dem Raume nach so
iel, als die Raumsverminderung der Luft bei den anderen Versuchen (mit
Phosphor und Wasserstoffgas) betrug. Wohin aber in den letzteren Fällen
ie verschwindende Luft geht, konnte sich Scheele durch das Experiment
icht deutlich machen, und sein Drang nach einer Erklärung leitete ihn zu
er verfehlten Hypothese, der bei der Verbrennung des Phosphors oder des
Wasserstoffs verschwindende Theil der Luft vereinige sich mit dem Phlogi-
on zu Wärme, welche durch das Glas hindurch entweiche.

Diese falsche Theorie, daß die Wärme aus Phlogiston und einem Be-
andtheile der atmosphärischen Luft zusammengesetzt sei, führte ihn indeß

Scheele's Arbeiten über den Sauerstoff und Stickstoff.

ganz folgerecht zu der Darstellung des letztern Bestandtheils. Scheele hatte die verschiedenen Veränderungen der Salpetersäure genau studirt, er glaubte, die rauchende Salpetersäure sei reine Säure mit wenig Phlogiston; er stellte diese dar, indem er Salpeter mit Vitriolöl destillirte; bei Anwendung starker Hitze entstand ein Schäumen in der Retorte und ein Gas entwickelte sich bei der Bildung der rauchenden Salpetersäure, in welchem die Verbrennung mit größerer Flamme und blendenderem Lichte statthatte, und welches mit drei Theilen solcher Luft, wie sie aus gemeiner Luft nach dem Verbrennen des Phosphors übrig bleibt, gemischt, eine der gemeinen ganz gleiche Luft gab. Hier hatte Scheele den einen Bestandtheil der Luft dargestellt, den er wegen seiner Wirkung auf brennende Körper Feuerluft nannte; er glaubte ihn bei dieser Operation durch Zersetzung der Wärme erhalten zu haben, deren einer Bestandtheil, das Phlogiston, mit der Salpetersäure rauchende Säure gebildet habe, während der andere Bestandtheil, Feuerluft, dabei frei geworden sei.

Scheele suchte nun noch nach anderen Körpern, welche so starke Affinität zum Phlogiston haben, daß sie die Wärme zersetzen können. Für einen solchen hielt er den Braunstein, von dem er 1774 bereits gezeigt hatte, daß er selbst die Salzsäure dephlogistisiren könne. Er erinnerte sich jetzt auch der damals beobachteten Erscheinung, daß bei der Erhitzung des Braunsteins mit Schwefelsäure in einem offenen Tiegel Kohlenstaub, welcher zufällig hinzukam, mit blendendem Glanze verbrannte. Er destillirte also jetzt Braunstein mit Schwefelsäure und sammelte das sich entwickelnde Gas; es war Feuerluft. Braunstein mit Phosphorsäure ergab dasselbe Gas; er glaubte es auch durch die Erhitzung von salpetersaurer Magnesia und salpetersaurem Queckſilber ebenso rein zu erhalten, aber am besten und wohlfeilsten durch die Erhitzung des Salpeters. Stets bilde es sich hier durch Zersetzung der Wärme; bei der Darstellung aus Salpeter gehe das Phlogiston der Wärme an den Salpeter, und es entstehe ein Salz aus phlogistisirter Salpetersäure und Kali; die Feuerluft der Wärme werde frei. Ebenso reducire die Wärme den Silber-, Gold- und Queckſilberkalk; ihr Phlogiston mache diese Kalke zu Metallen, ihre Feuerluft werde frei.

Von dieser Feuerluft wies nun Scheele nach, daß sie in der Atmosphäre enthalten ist und den Theil derselben bildet, welcher bei der Verbrennung, bei dem Athmen, bei der Einwirkung von Schwefelleber u. s. w.

schwindet. Reine Feuerluft verschwand gänzlich, wenn Phosphor in ihr entzündet wurde; aus Mischungen von Feuerluft und verdorbener Luft verschwand durch das Brennen des Phosphors gerade so viel dem Raume nach, als die zugesetzte Feuerluft betragen hatte. Scheele's Arbeiten über den Sauerstoff und den Stickstoff.

Scheele schloß richtig, da die verdorbene Luft, der eine Bestandtheil der Atmosphäre, specifisch leichter sei, als diese, müsse die Feuerluft, der andere Bestandtheil, specifisch schwerer sein, und bestätigte diese Folgerung durch directe Wägung.

Er zeigte weiter, daß nur die Feuerluft aus der Atmosphäre bei dem Brennen verbraucht wird, und daß sich dabei fixe Luft bildet.

Nach Scheele's Ansichten, wie er sie 1777 aussprach, stammt also die künstlich darzustellende Sauerstoffgas meist aus der Wärme, die man auf solche Körper wirken läßt, welche Verwandtschaft zum Phlogiston haben. Daß der Sauerstoff Bestandtheil der Metallkalke sei, spricht er nicht geradezu aus; man könnte im Gegentheil aus vielen seiner Aeußerungen folgern, er glaube es nicht; allein er fand, daß sich aus den Kalken der Metalle Feuerluft entwickeln läßt, und außerdem äußert er sich auch, er betrachte die Metallkalke als den Säuren ganz analog; in Hinsicht auf die letzteren aber spricht er aus, daß sie alle aus der Feuerluft ihren Ursprung nehmen (vergl. Seite 17), und hiernach scheint es, als ob er auch in den Metallkalken einen Gehalt an Sauerstoff vermuthet habe. — Auf seine theoretischen Ansichten über das Sauerstoffgas werde ich weiter unten, bei der Zusammenstellung der verschiedenen Meinungen über diesen Gegenstand, zurückkommen. Beendigen wir zuvor die Berichterstattung über die Erkenntniß der qualitativen Zusammensetzung der Atmosphäre und über die Entdeckung des Sauerstoffs durch die Angabe von Lavoisier's Arbeiten, welche hierher gehören.

In Bezug auf die ersten Untersuchungen Lavoisier's, welche das Verhalten der Luft bei der Verbrennung und Verkalkung zum Gegenstande haben, wurde bereits früher (Seite 145) hervorgehoben, daß Lavoisier bis zu 1774 die Luft nicht als eine Zusammensetzung verschiedener Bestandtheile ansah. In seiner ersten Note von 1772 über die Gewichtszunahme des Phosphors bei der Verbrennung schrieb er diese geradezu einer Absorption von Luft, nicht eines einzelnen Bestandtheils der Luft, zu. — In seinen Opuscules physiques et chymiques (1774) leitet er seine Lavoisier's Arbeiten über die Constitution der Atmosphäre.

voiſier's Arbeiten über die Constitution der Atmoſphäre.

Verſuche über die Luftabſorption bei der Verkalkung damit ein, b
ſagt, wie er auf die Vermuthung gekommen ſei, die Luft des Dunſtk
oder eine in der Luft befindliche elaſtiſche Flüſſigkeit könne ſich mit
Metallen vereinigen; und er ſchließt die Mittheilung dieſer Verſuche
der Bemerkung, die in der Luft verbreitete, bindbare elaſtiſche Flüſſ
möge vielleicht zu verſchiedenen Zeiten und an verſchiedenen Orten in
änderlicher Menge vorhanden ſein. Allein nirgends findet ſich damals
eine genauere Anſicht über dieſen etwaigen Beſtandtheil der Luft bei
ausgeſprochen. In derſelben Schrift theilte er Verſuche über die Ver
nung des Phosphors in abgeſchloſſener Luft mit; der Raum
würde dadurch höchſtens um ein Fünftheil vermindert. Lavoiſier unt
was die Urſache davon ſein möge, daß die Luft nicht ganz abſorbirt
er glaubte zuerſt, der Phosphor brenne nur ſo lange, als noch
der Luft aufgelöst ſei; Verſuche, wo er die Luft während des Verbr
feucht erhielt, zeigten ihm das Irrige ſeiner Meinung. Er kam inde
wieder nur zu dem Schluß, die atmoſphäriſche Luft oder eine in ihr
liche elaſtiſche Flüſſigkeit trete dem Phosphor bei dem Verbrennen z
über dieſe letztere zu einer beſtimmten Anſicht zu gelangen.

Am 1. Auguſt 1774 entdeckte Prieſtley das Sauerſtoffgas;
bald darauf nach Paris und machte Lavoiſier mit dieſer Entd
bekannt. Im November deſſelben Jahres las Lavoiſier vor der
Akademie eine Abhandlung sur la calcination de l'étain dans les
seaux fermés, und hier äußerte er ſich zuerſt beſtimmter über die Z
menſetzung der Luft aus zwei verſchiedenen Gaſen. Er ſagt hier, die
welche ſich mit dem Zinn bei der Calcination verbinde, könne hinſ
ihres ſpecifiſchen Gewichts von der gemeinen Luft nicht ſehr verſch
ſein, da bei der Verkalkung des Zinns in verſchloſſenen Retorten (verg
Seite 305 im I. Theil) die nach dem Oeffnen derſelben eindringende
meine Luft gerade ſo viel wiege, als das Zinn durch die Verkalkung
Gewicht zugenommen habe. Doch habe er Gründe, zu glauben, der
der Luft, welcher bei der Verkalkung an das Zinn trete, ſei etwas ſpe
ſchwerer, als die gemeine Luft, die bei der Verkalkung zurückbleibende
etwas ſpecifiſch leichter. Er ſei auf die Muthmaßung gekommen, die
meine Luft ſei zuſammengeſetzt, und Verſuche über die Verkalkung
Reduction des Queckſilbers haben ihn ſehr in dieſer Meinung beſtärkt.
glaube verkündigen zu können, daß nicht die ganze atmoſphäriſche Luft

wenn man die Abhandlung durchgeht, welche Lavoisier um
5 vor der Akademie sur la nature du principe qui se com-
les métaux pendant leur calcination las. Hier iſt förmlich
ngegeben, auf welchem Lavoiſier zu den Reſultaten gelangt,
Prieſtley mitgetheilt hatte; er reducirt Queckſilberkalk mit
) erhält fixe Luft, wie bei der Reduction anderer Metalle; er re-
ckſilberkalk durch bloße Hitze und findet mit Erſtauuen, daß die
bende Luft (die ſchon von Prieſtley als eigenthümlich erkannte
t fixe Luft iſt, daß ſie das Athmen und das Verbrennen ausge-
terhält; und er ſchließt, daß ſie der Beſtandtheil der Atmoſphäre
r das Athmen und Verbrennen unterhält und bei der Calcination
le ſich mit ihnen vereinigt.

e Jahre hindurch bezeichnete Lavoiſier das Sauerſtoffgas ge-
als die Luft, welche Prieſtley dephlogiſtiſirte genannt habe, ohne
Entdecker zu nennen. In den Memoiren der Pariſer Akademie
findet ſich aber eine Abhandlung über die Anwendung des Sauer-
ur Vermehrung der Hitze, und hierin ſagt Lavoiſier: »Man
nnern, daß ich in der Oſterſitzung 1775 dem Publikum die
g einer neuen Luftart ankündigte, die ich einige Monate vorher
Trudaine gemacht hatte, eine Luftart, welche damals noch
kannt war und die wir durch Reduction des Mercurius prae-
ver se erhalten hatten. Herr Prieſtley, der dieſe Luftart bei-
eicher Zeit mit mir entdeckte, und ich glaube ſelbſt noch wohl

voiſier's Arbeiten über die Constitution der Atmoſphäre.

Von 1775 an betrachtete Lavoiſier die atmoſphäriſche Luft a Sauerſtoffgas und Stickgas zuſammengeſetzt, und dieſe Anſicht üb Atmoſphäre kann ſeit dieſer Zeit als von den bedeutendſten Repräſen aller Parteien in der Chemie anerkannt betrachtet werden, ſo verſ auch damals noch die Meinungen über den eigentlichen Unterſchied z Sauerſtoffgas und Stickgas waren. Wir können ſomit die Berich tung über die Erkenntniß der qualitativen Zuſammenſetzung der gem Luft hier ſchließen (was die Kohlenſäure in ihr angeht, werde ich h Geſchichte dieſes Körpers über den Nachweis deſſelben in der Lu Genauere mittheilen). Wir wollen jetzt noch Einiges über die Dar Benennung und Anwendung der Beſtandtheile der Luft, über ihr tatives Vorkommen in der Atmoſphäre und über die theoretiſchen V ten in Betreff derſelben durchgehen.

Bereitung des Sauerſtoffs.

Den Sauerſtoff, deſſen Daſein in der Atmoſphäre durch M gemuthmaßt, durch Prieſtley, Scheele und Lavoiſier bewieſen und deſſen iſolirte Darſtellung die beiden Erſteren entdeckten, nachd ſchon Hales 1727 aus Mennige (vergl. Seite 140), Prieſtley aus Salpeter (vergl. Seite 199), und Bayen 1774 aus Q beroxyd (vergl. Seite 145 f.) entwickelt hatten, ohne ſeine Eigenth keit zu erkennen — den Sauerſtoff bereitete Prieſtley 1774 aus ſilberoxyd und aus Mennige, ſpäter (wie er 1775) aus Salpeter und

---

of chemistry, English translation, p. 36): »This species of air (na dephlogisticated) was discovered almost at the same time by Mr. Pri Mr. Scheele and myself.« The case was this: Having made the disc some time before I was in Paris in 1774, I mentioned it at the tab Mr. Lavoisier, when most of the philosophical people in the city present; saying that it was a kind of air in which a candle bu much better than in common air, but I had not then given it any n At this all the company, et Mr. et Madame Lavoisier as much as expressed great surprise; I told them I had gotten it from praec tate per se and also from red lead. Speaking French very im fectly and being little acquainted with the terms of chemistry, I plomb rouge, which was not unterstood till M. Macquer said: »I mean minium.« — Mr. Scheele's discovery was certainly indepen of mine, though I believe not made quite so early.

veröffentlichte) aus Braunſtein. Scheele gab (1777) als Mittel, ... zu erhalten, die Oxyde edler Metalle, Salpeter und Braunſtein ... der letztere gebe ſie beim Erhitzen für ſich und auch mit Schwefel... Lavoiſier bereitete ſie gleichfalls aus dieſen Subſtanzen; aus ...em Kali erhielt es zuerſt Bertholle 1785.

Daß das Sauerſtoffgas das Verbrennen ausgezeichnet unterhält, ließ ... von Prieſtley als eine eigenthümliche Luftart erkannt werden; ...ſtley ſchlug auch bereits (1775) vor, es zur Hervorbringung ſehr ... Temperaturen anzuwenden; Lavoiſier beſchrieb in den Memoiren ...ſer Akademie für 1782 einen Apparat zu dieſem Zweck, und in ... für 1783 eine große Menge damit angeſtellter Verſuche. Anwendung zur Wärmeerzeugung.

Daß nur der Sauerſtoff in der Atmoſphäre zur Unterhaltung des ...mens beiträgt, bewies beſonders Lavoiſier (vergl. die Geſchichte ...Verbrennungstheorien in dieſem Theile). Daß der Sauerſtoff das Ath... vollkommener unterhält, als die gemeine Luft, fand Prieſtley 1775, ... ſchon vorher das von Black gefundene Reſultat, daß ſich bei dem ... fixe Luft bildet, beſtätigt hatte. Prieſtley erklärte die Erſchei..., daß die Luft durch das Athmen unfähig gemacht wird, dieſen Pro... zu unterhalten, durch die Annahme, es verbinde ſich hierbei, wie ...Verbrennung, Phlogiſton mit dem Sauerſtoff in der Luft, welcher ... nur eine gewiſſe Menge von Phlogiſton aufzunehmen im Stande ...; er behauptete (1776), daß der Sauerſtoff dem Blute durch ſeine Action ...r Lunge auf daſſelbe die röthere Farbe ertheile. Die Bildung der ...luft bei dem Athmen bewies auch Scheele 1777. Von demſelben ...ahre datirt Lavoiſier's Abhandlung sur la respiration des animaux ... sur les changements qui arrivent à l'air en passant par leur pou... Lavoiſier zeigte hier, daß der Sauerſtoff der atmoſphäriſchen Luft ...dem Athmen in ein nahe gleiches Volum fixer Luft verwandelt werde; ... glaubte, in zweierlei Weiſe laſſe ſich dies erklären, entweder nehme der ...erſtoff in der Lunge Kohlenſtoff aus dem Blute auf und verwandle ...in fixe Luft (dieſe Umwandlung gehe in der Lunge vor ſich), oder der ...erſtoff werde in der Lunge von dem Blute abſorbirt, während zugleich ...entſprechendes Volum Kohlenſäure aus dem Blute ſich entwickle (die ...Bildung der Kohlenſäure finde nicht ausſchließlich in der Lunge Statt). Lavoi... hielt das Letztere für wahrſcheinlicher, daß nämlich der Sauerſtoff nicht Anſichten über da Athmen.

ſogleich aus der Lunge als Kohlenſäure wieder austrete, ſondern von dem Blute aufgenommen werde und ſeinem Kreislauf folge, und zwar, weil das Blut nach ſeinem Durchgange durch die Lunge eine hochrothe Farbe habe, welche eine Aufnahme von Sauerſtoff nachweiſe; das Blut werde durch die Vereinigung mit Sauerſtoff röther, ſowie auch Eiſen, Quecksilber und Blei mit Sauerſtoff rothe Verbindungen geben. — In einer Abhandlung über die Wärme, welche Lavoiſier und La Place 1783 publicirten, ſprachen ſie ihre Anſicht aus, daß die thieriſche Wärme, wenigſtens größtentheils, von der Wärmeentwicklung herrühre, welche durch die Umwandlung des Sauerſtoffs in fixe Luft bei dem Athmen erzeugt werde. Lavoiſier vereinigte ſich ſodann mit Seguin zu Verſuchen über die Reſpiration und Perſpiration; in einer vor der Pariſer Akademie 1790 geleſenen Abhandlung betrachtete er die Wärmeerzeugung in dem Thierkörper als nur durch eine langſame Verbrennung hervorgebracht; er entwickelte hier bereits, wie in dem Körper des Menſchen in kalten Gegenden mehr Wärme erzeugt werden müſſe, als in warmen, damit die Temperatur deſſelben immer gleich bleibe, und wie dieſes dadurch bewerkſtelligt werde, daß die kältere Luft dichter ſei, und alſo mehr Sauerſtoff in derſelben Zeit in die Lungen aufgenommen werde. — Die Arbeiten Lavoiſier's und Seguin's eröffnen die Anſichten und Discuſſionen über die Reſpiration, welche als neuere und noch gegenwärtig die Naturforſcher beſchäftigende außer unſerem Kreiſe der Berichterſtattung liegen.

Prieſtley fand 1771, daß fixe Luft durch in ihr befindliche grüne Pflanzen die Fähigkeit erhält, die Verbrennung und das Athmen zu unterhalten, daß dieſe Veränderung jedoch nur bei dem Tageslichte vor ſich geht. Die Entwicklung von Sauerſtoffgas aus grünenden Pflanzen unterſuchten zunächſt hauptſächlich Ingenhouß (1779) und Senebier (1782).

In welchen Mengenverhältniſſen die beiden Beſtandtheile der Luft in ihr enthalten ſind, wurde ſogleich nach der Erkenntniß der qualitativen Zuſammenſetzung der Atmoſphäre mit Eifer unterſucht. Schon vor der Entdeckung des Sauerſtoffgaſes, 1772, fand Prieſtley, daß das Salpetergas ſich um ſo ſtärker mit Luft verdichtet, je weniger die letztere bereits durch Athmen und Verbrennen verdorben iſt, und er ſchlug das erſtere Gas bereits damals vor, um die Güte der atmoſphäriſchen Luft zu prüfen. Er verſicherte, mittelſt

ſſelben einen Unterſchied in der Reinheit der Luft in ſeinem Laboratorium, Ueber den Sauerſtoffgehalt der Atmoſphäre.
o mehrere Menſchen geathmet hatten, und der Luft außerhalb deſſelben
achgewieſen zu haben. Nach der Entdeckung des Sauerſtoffgaſes beſtimmten
ie Menge deſſelben in der Atmoſphäre zuerſt hauptſächlich Fontana *) (De-
crizioni ed usi di alcuni stromenti per misurare la salubrita dell' aria,
774) und Landriani (Ricerche fisiche intorno alla salubrita dell' aria,
775). Beide bedienten ſich des Salpetergaſes als Prüfungsmittels; Inſtru-
ente zu dieſem Zwecke erhielten von Landriani die Bezeichnung Eudio-
eter, das mit Salpetergas wurde als das Fontana'ſche unterſchieden.
ach den Reſultaten, welche man zu jener Zeit erhielt, ſetzte man die in der Luft
nthaltene Sauerſtoffmenge zu 25 bis 18 Volumprocenten feſt. Lan-
riani verſicherte, das Eudiometer gebe ihm immer den Sauerſtoffgehalt
an, wie es die tägliche Erfahrung erwarten laſſe, bei geſundem Wetter
mehr, bei ungeſundem weniger Sauerſtoffgas in ihr enthalten; und an
erſchiedenen Orten fand man die Güte der Luft ſo verſchieden, daß Ma-
elhaens 1777 äußerte, es ſei jetzt ein weſentliches Erforderniß, die
uft an einem Orte auf ihren Sauerſtoffgehalt zu prüfen, ehe man eine
iederlaſſung oder auch nur die Erbauung eines Landhauſes ausführe.

Scheele wandte andere Mittel an, den Sauerſtoffgehalt der Atmo-
phäre zu beſtimmen. Er entfernte ihn (Abhandlung über Luft und Feuer,
777) mittelſt einer Auflöſung von Schwefelleber, mittelſt langſam oder
chnell verbrennenden Phosphors, mittelſt Eiſenoxyduls, welches aus Eiſen-
itriol friſch gefällt und in Waſſer ſuspendirt war; er fand ſo die Luft-
erminderung (den Sauerſtoffgehalt) zu 25 bis 33 Volumprocenten. —
Während des Jahres 1778 ſtellte er fortwährend Verſuche über den Sauer-
ſtoffgehalt der Luft an, und wandte jetzt als eudiometriſches Mittel eine

*) Felix Fontana, geboren 1730 zu Pomarolo bei Roveredo in Tyrol, ſtu-
dirte auf den Schulen zu Roveredo und Verona, und dann auf den Univer-
ſitäten zu Padua und Bologna. Er wurde Profeſſor der Phyſik an der
Univerſität zu Piſa, und ſpäter als Profeſſor der Mathematik und Director
des Naturalienkabinets nach Florenz berufen. Er ſtarb 1805. Von ihm erſchie-
nen noch: Opuscoli scientifici (1783); Recherches physiques sur la na-
ture de l'air nitreux et de l'air dephlogistiqué (1776); Traité sur le ve-
nin de la vipère, sur les poisons américains, sur le laurier cerise et sur
quelques autres poisons végétaux (1781); und einzelne Abhandlungen in den
Memorie di matematica e fisica della (zu Verona gegründeten) Societa ita-
liana, den Abhandlungen der Turiner Akademie, den Philosophical trans-
actions, den Annales de Chimie, dem Journal de Physique u. a.

den Sauerstoffgehalt der Atmosphäre.

Mischung aus Eisenfeile, Schwefel und Luft an; als Resultat glaubte er erhalten zu haben, daß die Luft $^{9}/_{35}$ oder etwa 27 Volumprocente Sauerstoff enthalte.

Lavoisier äußert in seiner Abhandlung über den Sauerstoffgehalt der Salpetersäure (1776), daß die Luft ¼ ihres Volums (25 Procente) Sauerstoff enthalte. In seinen Versuchen über die Bildung der Phosphorsäure (1777) ergab sich ihm zwar bei der Verbrennung des Phosphors in gemeiner Luft immer nur eine Verminderung um ⅕ ihres Volums, allein er beharrte doch bei seiner frühern Annahme. In seiner Abhandlung über das Athmen (gleichfalls 1777) giebt er den Sauerstoffgehalt zu ⅕, in der über die Verbrennung von Kerzen in der Luft (in demselben Jahre) wieder zu ¼ an. In Versuchen, welche er mittelst des Salpetergaseudiometers anstellte, erhielt er übereinstimmend 25 Volumprocente Sauerstoffgas aus der Luft. In einer Abhandlung, welche die Mémoires de l'Academie royale de médecine pour les années 1782 et 1783 (1787 publicirt) enthalten, und die über die Veränderungen der Luft unter dem Einflusse vieler Menschen handelt, giebt Lavoisier das normale Verhältniß zu 27 bis 28 Volume Sauerstoff auf 73 bis 72 Volume Stickgas an. In der obern Luft aus einem Krankenzimmer in einem großen Hospital fand er 18⅛ Volumprocente, in der aus einem Theater bei gefülltem Hause 21 Volumprocente Sauerstoffgas.

So blieb noch immer eine große Unsicherheit hinsichtlich des normalen Sauerstoffgehalts der Luft, und sehr verschieden ausfallende Angaben konnten nicht als falsch zurückgewiesen werden. So erklärte man sich die gesundere Lage der Seestädte nach Versuchen von Ingenhouß, welche für die Seeluft einen beträchtlich höhern Gehalt an Sauerstoff ergaben, als für die des Binnenlandes, und das Ungesunde der Krankenzimmer nach Versuchen von Sigaud de la Fond, welcher stets in dieser weniger Sauerstoff, als in der gemeinen Luft fand; so wunderte man sich sehr, daß das gelbe Fieber auf Martinique zu einer Zeit herrschen konnte, wo doch nach eines Engländers Davidson Versuchen die Luft dort 67 Volumprocente Lebensluft enthielt. Solche Resultate ergab das damals vorzugsweise angewandte Salpetergaseudiometer; die Fehlerquellen desselben untersuchte gründlich zuerst Cavendish (1783), und stellte fest, daß die bisher gefundenen Differenzen in der Zusammensetzung der Luft nur in Versuchsfehlern ihren Grund hatten, und daß das Verhältniß der Bestand-

heile der Atmoſphäre conſtant iſt. Er ſchloß aus ſeinen Beobachtungen, Ueber den Sauerſtoffgehalt der Atmoſphäre.
ie Luft enthalte 20,84 Volumprocente Sauerſtoffgas. Daß das Zuſammenſetzungsverhältniß der Luft conſtant ſei, wurde bald beſtätigt, wenn uch einzelne Chemiker den Sauerſtoffgehalt etwas abweichend von Cavendiſh's Reſultate fanden.

Durch Cavendiſh's Verſuche war man auf die Unſicherheit des Salpetergaseudiometers aufmerkſam geworden, und obgleich dieſer Gelehrte ihſt ſich noch deſſelben bediente, fanden doch jetzt Vorſchläge zur Benutzung anderer Hülfsmittel mehr Aufmerkſamkeit. Die ſchon von Scheele ngewandten Subſtanzen zur Sauerſtoffabſorption wurden verſucht; ſo chlugen Guyton de Morveau (1788) Schwefelleberlöſung, Achard (1784), Seguin (1791), Reboul (1792) u. A. raſch verbrennenden, Berthollet (1795) und Gren (1798) langſam verbrennenden Phosphor als udiometriſche Mittel vor; Volta *) benutzte ſchon 1778 das Waſſerſtoffgas als ſolches. Wir übergehen hier die anderen zahlreichen Vorſchläge, welche damals noch gemacht wurden, und namentlich die im jetzigen Jahrhundert veröffentlichten; unter den erſteren ſind manche, welche erſt viel ſpäter wieder als neue vorgebracht wurden; ſo gab ſchon 1784 ein Spanier Luzuriaga an, ſie durch Schütteln mit Bleikörnern vollſtändig zu liegen.

*) Alexander Volta, geboren zu Como 1745, wandte ſich früh den Naturwiſſenſchaften und namentlich der Unterſuchung der Elektricität zu. Seine Entdeckungen des Elektrophors (1775), des Condenſators (1782), der nach ihm benannten Säule (1800) u. A. machen ſeinen Namen unſterblich. — Seit 1774 war Volta Profeſſor der Phyſik zu Pavia; 1801 von Napoleon nach Paris berufen, wurde er von dieſem zum Grafen ernannt und in jeder Weiſe ausgezeichnet. Nach dreißigjährigem Wirken an der Univerſität zu Pavia gab er ſeine Lehrſtelle auf; zum Senator des damals beſtehenden Königreichs Italien ernannt, beſchäftigte er ſich jetzt weniger mit naturhiſtoriſchen Unterſuchungen. 1815 wurde ihm das Amt eines Directors der philoſophiſchen Studien zu Pavia übertragen. Seine letzten Jahre verlebte er zu Como, wo er 1826 ſtarb. Seine Schriften, ſoweit ſie für die Chemie ſpecielles Intereſſe haben, ſind: Proposizioni ed esperienze di aerologia (1776), und Lettera sull' aria inflammabile nativa delle paludi (zuerſt 1776 erſchienen); chemiſche Abhandlungen von ihm finden ſich noch in Brugnatelli's Annali di Chimica. Eine Collezione delle opere del conte Alessandro Volta erſchien 1816 in fünf Bänden, durch Vincenzo Antinori beſorgt.

nungen des erſtoffs.

Was die Benennungen des Sauerſtoffgaſes betrifft, ſo bezeichnete es Prieſtley (1775) als dephlogiſtiſirte Luft, welchen Namen die meiſten Anhänger der Phlogiſtontheorie, namentlich Macquer, beibehielten. Scheele nannte es in ſeiner »Abhandlung von Luft und Feuer« (1777) Feuerluft. Condorcet, welcher die geſchichtliche Einleitung zu den Memoiren der Pariſer Akademie damals ſchrieb, führte 1775 den Namen air vital, Lebensluft, dafür ein. Andere bezeichneten das Sauerſtoffgas als principium sorbile, das abſorbirbare Princip der Luft, im Gegenſatz zu dem Stickſtoff; ſo namentlich der Britte Lubbock (1784). Lavoiſier bezeichnete es anfangs als die Luft, welche Prieſtley dephlogiſtiſirte nenne, oder durch Umſchreibungen, ſo 1775 als le principe, qui se combine avec les métaux pendant leur calcination; 1777 brauchte er dafür den Namen air eminemment respirable. In einer Abhandlung über die Säuren, 1778, ſagte er, er wolle den gemeinſamen Beſtandtheil derſelben, die ſogenannte dephlogiſtiſirte Luft, principe acidifiant, oder, wenn man einen griechiſchen Ausdruck vorziehen ſollte, principe oxygine nennen; doch brauchte er 1780 wieder die Bezeichnung air vital dafür. In einer Abhandlung über die Kohlenſäure, welche ſich in den Memoiren der Pariſer Akademie für 1781 findet, kündigte er wiederum an, er werde die Subſtanz, welche mit den Metallen Kalke und mit mehreren brennbaren Körpern Säuren bilde, künftig Oxygène nennen, und ſeit dieſer Zeit iſt dieſer Ausdruck in dem antiphlogiſtiſchen Syſteme in Gebrauch.

tiſche An- über den erſtoff.

Die theoretiſchen Anſichten über den Sauerſtoff waren in der erſten Zeit nach ſeiner Entdeckung ſehr verworren. Prieſtley glaubte, das Sauerſtoffgas enthalte weniger Phlogiſton, als die atmoſphäriſche Luft; bei dem Verbrennen und Athmen nehme es Phlogiſton auf und werde dadurch bald zu Stickgas, bald zu Kohlenſäure, welche beiden letzteren Subſtanzen viele der damaligen Chemiker für Verbindungen aus Sauerſtoff und Phlogiſton hielten. Allein er hatte noch eigene Gedanken über die eigentliche Zuſammenſetzung des Sauerſtoffgaſes; zuerſt meinte er, es ſei ein Product der Vereinigung von einem erdartigen Körper mit Salpeterſäure und wenig Phlogiſton; dann, es beſtehe aus Salpeterſäure, die durch Wärmeſtoff oder ſonſt etwas umgeändert ſei; nachher, es enthalte wenig Phlogiſton, eine, vielleicht eiſenartige, Erde und ein Element, welches ſowohl in der Salpeter- als in der Schwefelſäure enthalten ſei; und zuletzt ver-

warf er alle diese Meinungen. — Scheele betrachtete das Sauerstoffgas zuerst (1777) als einen Bestandtheil der Wärme (vergl. Seite 201 f.), zugleich aber auch als zusammengesetzt aus einem sauren Princip und Phlogiston; bei der Verbrennung vereinige sich alles hinzutretende Sauerstoffgas mit dem aus dem brennenden Körper entweichenden Phlogiston zu Wärme. Theoretische Ansichten über Sauerstoff. Später (1785), nachdem Lavoisier's Fundamentalversuche einer neuen Theorie der Verbrennung ihm bekannt geworden waren, modificirte Scheele seine Ansicht dahin, daß er jetzt in dem Sauerstoffgas auch Wasser als constituirenden Bestandtheil annahm; dieses trete bei dem Verbrennen und dem Verkalken an die verbrennlichen Körper (vergleiche Seite 261 f. im I. Theile). — Bergman meinte zuerst, der Sauerstoff bestehe aus fixer Luft und einem unbekannten Element, welches große Neigung zur Verbindung mit Phlogiston habe; bei der Verbrennung trete das Phlogiston aus dem verbrennlichen Körper an dieses Element, und die fixe Luft (Kohlensäure), deren Auftreten bei so vielen Verbrennungen beobachtet werde, bleibe übrig. Später entwickelte er eine seltsame Ansicht, worin er Scheele's Theorie mit eigenen Ideen vereinigte; Licht, Wärme, Sauerstoffgas, fixe Luft, Stickgas und Salpetergas sollten nur Verbindungen des Phlogistons mit Salpetersäure in verschiedenen Verhältnissen sein; Salpetersäure könne sich mit wenig Phlogiston vereinigen, so daß die Verbindung wegen eines Wassergehalts nur schwache Stabilität habe, und das sei das Salpetergas; bei mehr Phlogiston und innigerer Vereinigung entstehe die fixe Luft; aus dieser entstehe durch Aufnahme von noch mehr Phlogiston das Stickgas; bei Zutreten von noch mehr entstehe das Sauerstoffgas, welches in Verbindung mit noch mehr Phlogiston Wärme und Licht bilde. — Nach Einigen sollte der Sauerstoff Wasser sein, das mit Feuermaterie verbunden sei, nach Anderen Wasser, welches seines Phlogistons beraubt sei. Es lassen sich unmöglich hier alle Ideen zusammenstellen, welche man damals über das Sauerstoffgas hegte, und welche mit Hartnäckigkeit gegen Lavoisier's von Anfang an aufgestellte Ansicht vertheidigt wurden, das Sauerstoffgas sei ein besonderer, für einfach zu haltender Körper, welcher durch Wärme in Gaszustand versetzt sei. (Wie man den Sauerstoff als einen Bestandtheil besonderer Körperklassen erkannte, ist bereits oben bei der Geschichte der Säuren (Seite 17), Alkalien und Erden (Seite 60) und Oxyde (Seite 146 dieses Theiles) angegeben worden.

nungen des erstoffs.

Was die Benennungen des Sauerstoffgases betrifft, so bezeichnete es Prieſtley (1775) als dephlogiſtiſirte Luft, welchen Namen die meiſten Anhänger der Phlogiſtontheorie, namentlich Macquer, beibehielten. Scheele nannte es in ſeiner »Abhandlung von Luft und Feuer« (1777) Feuerluft. Condorcet, welcher die geſchichtliche Einleitung zu den Memoiren der Pariſer Akademie damals ſchrieb, führte 1775 den Namen air vital, Lebensluft, dafür ein. Andere bezeichneten das Sauerſtoffgas als principium sorbile, das abſorbirbare Princip der Luft, im Gegenſatz zu dem Stickſtoff; ſo namentlich der Britte Lubbock (1784). Lavoiſier bezeichnete es anfangs als die Luft, welche Prieſtley dephlogiſtiſirte nenne, oder durch Umſchreibungen, ſo 1775 als le principe, qui se combine avec les métaux pendant leur calcination; 1777 brauchte er dafür den Namen air eminemment respirable. In einer Abhandlung über die Säuren, 1778, ſagte er, er wolle den gemeinſamen Beſtandtheil derſelben, die ſogenannte dephlogiſtiſirte Luft, principe acidifiant, oder, wenn man einen griechiſchen Ausdruck vorziehen ſollte, principe oxygine nennen; doch brauchte er 1780 wieder die Bezeichnung air vital dafür. In einer Abhandlung über die Kohlenſäure, welche ſich in den Memoiren der Pariſer Akademie für 1781 findet, kündigte er wiederum an, er werde die Subſtanz, welche mit den Metallen Kalke und mit mehreren brennbaren Körpern Säuren bilde, künftig Oxygène nennen, und ſeit dieſer Zeit iſt dieſer Ausdruck in dem antiphlogiſtiſchen Syſteme in Gebrauch.

tiſche An- über den erſtoff.

Die theoretiſchen Anſichten über den Sauerſtoff waren in der erſten Zeit nach ſeiner Entdeckung ſehr verworren. Prieſtley glaubte, das Sauerſtoffgas enthalte weniger Phlogiſton, als die atmoſphäriſche Luft; bei dem Verbrennen und Athmen nehme es Phlogiſton auf und werde dadurch bald zu Stickgas, bald zu Kohlenſäure, welche beiden letzteren Subſtanzen viele der damaligen Chemiker für Verbindungen aus Sauerſtoff und Phlogiſton hielten. Allein er hatte noch eigene Gedanken über die eigentliche Zuſammenſetzung des Sauerſtoffgaſes; zuerſt meinte er, es ſei ein Product der Vereinigung von einem erdartigen Körper mit Salpeterſäure und wenig Phlogiſton; dann, es beſtehe aus Salpeterſäure, die durch Wärmeſtoff oder ſonſt etwas umgeändert ſei; nachher, es enthalte wenig Phlogiſton, eine, vielleicht eiſenartige, Erde und ein Element, welches ſowohl in der Salpeter- als in der Schwefelſäure enthalten ſei; und zuletzt er-

Theoretische Ansichten über Sauerstoff

rauf er alle diese Meinungen. — Scheele betrachtete das Sauerstoffgas erst (1777) als einen Bestandtheil der Wärme (vergl. Seite 201 f.), zugleich aber auch als zusammengesetzt aus einem sauren Princip und Phlogiston; bei der Verbrennung vereinige sich alles hinzutretende Sauerstoffgas mit dem aus dem brennenden Körper entweichenden Phlogiston zu Wärme. Später (1785), nachdem Lavoisier's Fundamentalversuche einer neuen Theorie der Verbrennung ihm bekannt geworden waren, modificirte Scheele seine Ansicht dahin, daß er jetzt in dem Sauerstoffgas auch Wasser als constituirenden Bestandtheil annahm; dieses trete bei dem Verbrennen und dem Verkalken an die verbrennlichen Körper (vergleiche Seite 261 f. im I. Theile). — Bergman meinte zuerst, der Sauerstoff bestehe aus fixer Luft und einem unbekannten Element, welches große Neigung zur Verbindung mit Phlogiston habe; bei der Verbrennung trete das Phlogiston aus dem verbrennlichen Körper an dieses Element, und die fixe Luft (Kohlensäure), deren Auftreten bei so vielen Verbrennungen beobachtet werde, bleibe übrig. Später entwickelte er eine seltsame Ansicht, worin er Scheele's Theorie mit eigenen Ideen vereinigte; Licht, Wärme, Sauerstoffgas, fixe Luft, Stickgas und Salpetergas sollten nur Verbindungen des Phlogistons mit Salpetersäure in verschiedenen Verhältnissen sein; Salpetersäure könne sich mit wenig Phlogiston vereinigen, so daß die Verbindung wegen eines Wassergehalts nur schwache Stabilität habe, und das sei das Salpetergas; bei mehr Phlogiston und innigerer Vereinigung entstehe die fixe Luft; aus dieser entstehe durch Aufnahme von noch mehr Phlogiston das Stickgas; bei Zutreten von noch mehr entstehe das Sauerstoffgas, welches in Verbindung mit noch mehr Phlogiston Wärme und Licht bilde. — Nach Einigen sollte der Sauerstoff Wasser sein, das mit Feuermaterie verbunden sei, nach Anderen Wasser, welches seines Phlogistons beraubt sei. Es lassen sich unmöglich hier alle Ideen zusammenstellen, welche man damals über das Sauerstoffgas hegte, und welche mit Hartnäckigkeit gegen Lavoisier's von Anfang an aufgestellte Ansicht vertheidigt wurden, das Sauerstoffgas sei ein besonderer, für einfach zu haltender Körper, welcher durch Wärme in Gaszustand versetzt sei. (Wie man den Sauerstoff als einen Bestandtheil besonderer Körperklassen erkannte, ist bereits oben bei der Geschichte der Säuren (Seite 17), Alkalien und Erden (Seite 60) und Oxyde (Seite 146 dieses Theiles) angegeben worden.

e Erkennt-
des Stick-
stoffs.

Eine ähnliche Confusion, wie in den theoretischen Ansichten über den Sauerstoff, herrschte bei den Phlogistikern darüber, als was das Stickgas zu betrachten sei. Wir sahen oben, daß dieser Stoff — welchen schon Mayow (Seite 194) 1669 aus der atmosphärischen Luft durch Absorption der in ihr durch Verbrennung erzeugten Kohlensäure, und Hawksbee (S. 196) 1710 aus der Luft durch die Einwirkung glühender Metalle dargestellt hatten — von Rutherford (Seite 200) 1772 als eine eigenthümliche Luftart erkannt wurde. Priestley und genauer Scheele und Lavoisier untersuchten sie zunächst; sie fanden sie leichter als gemeine Luft und ermittelten ihr Verhalten zu anderen Körpern. Sie bereiteten das Stickgas aus atmosphärischer Luft durch Absorbirenlassen des Sauerstoffs. Fourcroy entdeckte es (1788) in den Schwimmblasen von Fischen und zeigte, daß es ein Bestandtheil aller thierischen Stoffe sei, was namentlich Berthollet (1791) bestätigte, welcher auch zur Gewinnung desselben das Erhitzen von thierischen Theilen mit Salpetersäure vorschlug.

ungen des
ickstoffs.

Die Gasart nun, welche mit Sauerstoff die atmosphärische Luft constituirt, nannte Priestley (1775) phlogistisirte Luft, Scheele (1777) verdorbene Luft. Oft wurde sie auch, wie die Kohlensäure, mit welcher sie die erstickende Eigenschaft theilt, mephitische Luft genannt. Nach der Entdeckung, daß sie in die Zusammensetzung der Salpetersäure eingeht, schlug Chaptal dafür den Namen Nitrogène vor; nachdem man sie in dem Ammoniak als Bestandtheil kennen gelernt hatte, wollte sie Fourcroy Alcaligène genannt wissen. Lavoisier bezeichnete sie anfangs als mofette atmospherique, seit der Einführung der neuern Nomenclatur aber (1787) als Azote.

Diese letzte Benennung (aus dem α privativum und ζωτικός, das Leben erhaltend, gebildet) wählte Lavoisier, um an die erstickende Eigenschaft des fraglichen Gases zu erinnern. Das Wort Azot ist indeß in der Chemie schon viel länger gebraucht, aber in einem andern Sinne. Unter Azot, Azoth oder auch Azoc (denn so verschieden wird das Wort geschrieben) verstanden die Alchemisten die hypothetische Substanz, welche sonst Mercur der Weisen heißt (vergl. Seite 224 f. im II. Theil); seltener den Körper, welchen man aus dem Mercur der Weisen darstellen wollte, den Stein der Weisen selbst. Das Wort Azoth findet sich in den alchemistischen Schriften seit dem 13. Jahrhundert; es ist ungewiß, woher es stammt

Nach Einigen soll es ein chaldäisches, oder hebräisches, oder arabisches Benennungen Stickstoffs Wort sein, welches ganz dasselbe bedeute, wie Quecksilber, und Libavius führte zur Unterstützung dieser Meinung an, daß die Spanier zu seiner Zeit das Quecksilber manchmal Azogue, offenbar aus Azoc entstanden, genannt hätten, welches Wort von den Arabern ihnen zugekommen sei. Andere leiten es so ab, daß der Mercur der Weisen, als der Erzeuger des Steins der Weisen und somit als Inbegriff alles Heils (vergl. die Geschichte der Alchemie im II. Theil, Seite 182), durch den Anfangsbuchstaben fast aller Alphabete (A) und die letzten Buchstaben des lateinischen, griechischen und hebräischen Alphabets (Z, O, TH) bezeichnet worden sei, um ausdrücklich anzudeuten, daß er alles Andere in sich enthalte. Wieder Andere meinen, das Wort komme aus dem Griechischen, und der Mercur der Weisen sei nach seiner wirklichen Darstellung das μυστήριον ἄζωτον (secretum denudatum, enthülltes Geheimniß) genannt worden, abgekürzt Azot. — Das Wort wird übrigens in einigen alchemistischen Schriften sehr willkürlich gebraucht; so bedeutet es bei Paracelsus manchmal ein Hülfsmittel gegen Zauberei, welches so kräftig sei, daß man selbst den Teufel damit verjagen könne, und in einer andern Schrift, welche Paracelsus Azoth betitelt hat, soll ihm (nach Aussage der nächsten Nachfolger des Verfassers) der Collectivbegriff der Entstehung, des Falles und der Wiederauferstehung des Menschengeschlechts untergelegt sein. Der Gebrauch des Wortes als eines mit »Mercur der Weisen« gleichbedeutenden war indeß der bei weitem häufigere.

Wir wollen schon an diesem Orte die verschiedenen Ansichten über die Theoretische Ansichten über Stickstoff. Constitution des Stickstoffs einschalten, obgleich diese wesentlich durch die erst nachher zu besprechende Entdeckung des Stickstoffgehalts in der Salpetersäure (1784) und im Ammoniak (1785) bedingt wurden.

Die früheste Ansicht über die Natur des Stickgases war die, daß es aus atmosphärischer Luft oder aus Sauerstoffluft bestehe, welche mit Phlogiston überladen sei (die atmosphärische Luft selbst hielt man für theilweise phlogistisirtes Sauerstoffgas). Diese Ansicht, welche sich der seither herrschenden anschloß, daß die Luft durch Aufnahme von Phlogiston aus athmenden Thieren oder brennenden Substanzen zur weitern Unterhaltung dieser Processe unfähig gemacht werde — sprach Priestley 1774 aus, und die meisten Anhänger der Phlogistontheorie folgten ihm. Die Ver-

wirrung, welche über Kohlensäure und Stickgas herrschte (beide bezeich
man, wie schon bemerkt, als mephitische Luft), trug wesentlich dazu
daß diese falsche Annahme sich länger erhielt, als es sonst wohl der
gewesen wäre. Gren suchte 1786 zu zeigen, daß ein gewisses Vo
Luft bei der Aufnahme von Phlogiston (indem man z. B. Phosphor
ihm verbrenne) nothwendig kleiner werden müsse, da eine Gewichts
minderung durch Aufnahme des negativ schweren Phlogistons (v
Seite 150) mit einer Volumsverminderung verbunden sein m
Meist nahm man an, es bilde sich Kohlensäure, wenn mehr P
giston, Stickgas, wenn weniger davon sich mit reiner Luft vereinige
meinte z. B. Watt zu jener Zeit, und damit stimmte Volta's An
überein, wonach der Stickstoff aus der Uebersättigung der Kohlens
mit Phlogiston hervorgehen sollte. Cavendish, welcher 1784 fand,
sich aus der Vereinigung des Stickgases mit dem Sauerstoff Salpeters
bildet, war der Meinung, nach der phlogistischen Theorie lasse sich die
scheinung so erklären, daß man den Stickstoff als phlogistisirte Salp
säure betrachte; wie die Schwefelsäure durch Aufnahme von Phlogi
in schweflige Säure und Schwefel übergehe, welcher letztere sein Phlogi
an freier Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht abgebe, so bilde die
petersäure entsprechend durch Verbindung mit Phlogiston salpetrige S
und Salpetergas und Stickstoff. Auch Bergman und Scheele w
der Ansicht, der Stickstoff sei Salpetersäure, welche durch Aufnahme
Phlogiston luftförmig gemacht worden sei.

Die Ansichten der Antiphlogistiker in Betreff dieses Gegenstandes
ren von Anfang an viel klarer. Zwar äußerte Lavoisier 1774 bei
legenheit, daß er die Zusammensetzung der gemeinen Luft aus zwei
schiedenen Gasarten besprach, er vermuthe, daß der Bestandtheil der
welcher das Athmen nicht unterhalten könne, selbst sehr zusammeng
sei, allein er behandelte ihn doch in seinen folgenden Arbeiten stets
einen einfachen Körper, und in der antiphlogistischen Nomenclatur (1
wurde er den Elementen zugerechnet.

Zweifel an der chemischen Einfachheit des Stickstoffs veranlaßten
damals bei mehreren Chemikern die Beobachtungen, welche man über
anscheinende Verwandlung des Wassers in Stickgas gemacht hatte. Pri
ley hatte 1774 gefunden, daß, wenn man Wasserdämpfe durch eine
hende irdene Röhre leitet, (unreines) Stickgas zum Vorschein kommt. I

Versuche wurden vielfach wiederholt; Westrumb folgerte 1785 daraus, das Wasser gehe durch Vereinigung mit Feuermaterie in Stickgas über; ebenso Achard zu derselben Zeit. Auch Trommsdorff 1792, Wiegleb 1796, Wurzer 1798 und Andere glaubten an diese Verwandlung des Wassers in Stickgas, und wollten diese auch beobachtet haben, wenn sie Wasserdämpfe durch glühende Glas- oder Metallröhren streichen ließen, obgleich von Hauch schon 1793 und abermals 1799 zeigte, daß dieser Erfolg nur bei der Anwendung von porösen Röhren, nicht bei der von metallenen oder gläsernen, wenn man auch poröse Thonröhren in diese hineinlegt, stattfindet. Deimann, Paets van Troostwyk und Lauwerenburgh erklärten bereits 1798 die Erscheinung als darauf beruhend, daß Luft in die poröse Röhre von außen eindringe und zwar mehr Stickgas, als die atmosphärische Luft enthalte, weil ihr Sauerstoffgehalt vorher durch die glühenden Kohlen, womit man die poröse Röhre umgebe, vermindert werde. Girtanner suchte hingegen 1800 zu zeigen, die Bildung von Stickgas beruhe darauf, daß die erdige Substanz der Röhre dem Wasser Sauerstoff entziehe; Stickstoff sei aus Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt, enthalte aber von dem letztern weniger, als Wasser. Dieser Meinung stimmten nur wenige Chemiker bei, von bemerkenswerthen Autoritäten nur der Mathematiker J. T. Mayer, welcher sich schon früher in gleichem Sinne geäußert hatte und 1800 berechnen wollte, daß 100 Stickstoff aus 79 Sauerstoff und 21 Wasserstoff bestehen. Die holländischen Chemiker zeigten hierauf nochmals 1800 die Ursache der anscheinenden Stickstoffbildung und die Unrichtigkeit der Girtanner'schen Ansicht, und ihr Ausspruch wurde durch den Berthollet's und die Zustimmung fast aller Chemiker bestätigt.

Angebliche V wandlung d Wassers in S gas.

So endigte dieser Streit, in welchem noch die Namen vieler Chemiker figurirten, deren Aufzählung hier zu weitläufig sein würde. Der Stickstoff wurde jetzt fast allgemein für eine chemisch einfache Substanz gehalten, bis H. Davy (1808) bei Versuchen über die Einwirkung des Kaliums auf das Ammoniak zu der Vermuthung kam, der Stickstoff enthalte Sauerstoff. Wenn Davy aber auch diese Vermuthung zu einer Zeit mit ziemlicher Zuversicht aussprach, so bekannte er doch auch bald, daß sie starke Zweifel zulasse, und Versuche, welche er 1809 über die Zerlegung des Stickgases anstellte, gaben kein für diese Vermuthung günstiges Resultat. Doch schien diese mehreren Chemikern ziemlich begründet, namentlich da jetzt in

ältere Anſich. über den Stick- ſtoff.

den fixen Alkalien ein Sauerſtoffgehalt nachgewieſen war, den man nun a in dem Ammoniak der Analogie wegen vorausſetzte, und da dieſes ſich in Stickſtoff und Waſſerſtoff zerlegen läßt, ſo ſuchte man den Sauerſ gehalt in dem erſtern dieſer Beſtandtheile, oder in beiden. Auch die dung des Ammoniumamalgams (vergl. daſelbſt) betrachtete man als unz ſelhaft auf einer Reduction des Ammoniaks beruhend, und als einen weis für den Sauerſtoffgehalt deſſelben. Berzelius namentlich, auf und hauptſächlich noch auf ſtöchiometriſche Betrachtungen geſtützt, ſ 1810 die Hypotheſe auf, Waſſerſtoff und Stickſtoff ſeien Oxydationsſt eines und deſſelben metalliſchen Körpers, des Ammoniums; dieſe Ver thung vertauſchte er bald mit einer andern, wornach der Stickſtoff erſte Oxyd eines hypothetiſchen Körpers, des Nitricums, ſein ſollte. werde auf dieſe Anſichten, welche Berzelius ſelbſt um 1820 gegen jetzt noch herrſchende, wonach der Stickſtoff ein chemiſch einfacher Kö iſt, aufgegeben hat, weiter unten bei der Geſchichte des Ammoniaks einmal zurückkommen.

Wenden wir uns jetzt dazu, wie man den Stickſtoff als einen ſtandtheil der Ammoniak- und der Salpeterſäureverbindungen erka lernte und wie dieſe Verbindungen ſelbſt bekannt wurden.

Stickſtoff; Salpeterſäure; Ammoniak.

Die Erkenntniß der Salpeterſäure und der verſchiedenen Oxydations- Erk
in des Stickſtoffs überhaupt geht von der des Salpeters aus; das Be- peter
nntwerden des Salpeters müſſen wir hier zuerſt hiſtoriſch unterſuchen.

Es iſt kaum ein Zweifel darüber, daß die alten Griechen und Römer Es
Salpeter nicht gekannt haben; in den Schriften, wo alle irgend beach- Verſu
n ſalzartigen Stoffe beſchrieben werden, wird keines Salzes gedacht, wel- deſſ
l man mit einiger Wahrſcheinlichkeit der Beſchreibung nach für Salpeter
m, keiner Eigenſchaft eines Salzes, welche man vorzugsweiſe auf Sal-
beziehen könnte. Man mag den ſalpetrigen Mauerbeſchlag bemerkt
ı, aber gewiß hat man nicht ein eigenthümliches Salz in ihm wahr-
umen, denn die Eigenſchaft deſſelben, welche am erſten hätte bemerkt
ı müſſen, mit glühenden Kohlen zu verpuffen, wäre ſicher nicht ohne
nung geblieben. Keinenfalls war das Nitrum der Römer unſer Salpe-
ıdern kohlenſaures fixes Alkali, größtentheils Soda (vgl. die Geſchichte
Stoffs), und aus dem, was über einige Arten des Nitrum angeführt
ınn man nicht ſchließen, daß Salpeter unter dieſer Bezeichnung mit-
ſei. Das Brennen des Nitrum, für ſich und mit leicht ent-
n Subſtanzen, wird bei den Alten ſo oft beſchrieben, daß ſie gewiß
rſcheinung erwähnt hätten, welche ſtattgefunden haben müßte, wenn
Art von Nitrum Salpeter enthalten geweſen wäre.

ter indeß, als man den Salpeter kennen lernte und ihn in der
Gelehrtenſprache lateiniſch benennen mußte, legte man ihm den
itrum bei, weil die Alten von verſchiedenen Arten des Nitrum
htet haben, daß man auch den Salpeter als eine Abart deſſelben
können glaubte. Bevor wir die Benennung des Salpeters wei-

Kenntniß des Salpeters.

ter betrachten, müſſen wir indeß ſehen, wie er zuerſt den Chemikern b
wurde.

Es mag ſein, daß die Chineſen dieſes Salz ſchon lange kannten
ter den Völkern, welche auf die europäiſche Cultur Einfluß hatten, ſi
Araber wahrſcheinlich die erſten, in deren Schriften von Salpeter a
unzweideutige Art die Rede iſt. Bei Geber kommt der Salpeter h
vor, in den lateiniſchen Ueberſetzungen unter dem Namen sal petrae
es das jetzt noch ſo benannte Salz iſt, beweist die dort gelehrte Anwe
zur Verfertigung von Scheidewaſſer und Königswaſſer.

Hiernach fiele die erſte ſicherere Erwähnung des Salpeters ungefähr
8. Jahrhundert; in dieſelbe Zeit wird, aber mit unſicheren Gründen, e
wiſſer Marcus Graecus geſetzt, über welchen nichts Näheres bekan
Von dieſem exiſtirt, in lateiniſcher Sprache, ein Liber ignium ad co
rendos hostes *), in welchem der Salpeter mehrmals unter dem
men sal petrosum als Beſtandtheil von Schießpulver und ähn
zerſtörenden Compoſitionen vorkommt. Der Salpeter ſcheint zur Z
Abfaſſung dieſer Schrift noch wenig bekannt geweſen zu ſein, denn de
faſſer erinnert: Nota, quod sal petrosum est minera terrae, et n
tur in scrophulis contra lapides (in scopulis et lapidibus nach
andern Handſchrift). Haec terra dissolvatur in aqua bulliente, j
depurata et destillata per filtrum permittatur per diem et nocte
tegram decoqui; et invenies in fundo laminas salis congelatas
stallinas.

Benennungen.

Dies ſind die erſten Nachrichten, welche eine Kenntniß des Sa
mit Sicherheit nachweiſen. Was die Benennung betrifft, ſo finden

*) Schon der Beiname Graecus des Verfaſſers läßt ein griechiſches O
dieſer Schrift vorausſetzen. In der That wird dieſelbe von Engl
welche ſich auf eine Handſchrift in der Mead'ſchen Bibliothek beziehe
ter dem Titel περὶ τῶν πυρῶν citirt, aber auch dieſe Handſchrift
nur den Titel griechiſch zu enthalten, da einzelne Stellen daraus nur
teiniſcher Sprache mitgetheilt worden ſind. Dieſe ſtimmen mit dem T
derer lateiniſcher Handſchriften ſo vollkommen überein, daß die auf verſch
Bibliotheken (der angeführten engliſchen, der königlichen Bibliothek zu
und der zu München?) befindlichen ſämmtlich als Copien einer und derſel
teiniſchen Ueberſetzung, nicht als verſchiedene Ueberſetzungen Eines Or
zu betrachten ſind. Bis zu 1804 waren von jener Schrift nur wenige
ſtücke bekannt; in dieſem Jahre publicirte ſie Laporte-Duthei
zwei verſchiedenen Handſchriften zu Paris, zuerſt vollſtändig.

Marcus Graecus schon die sal petrosum; einmal wird auch petra alis genannt, in einem Zusammenhange jedoch, der es unentschieden läßt, b hier Salpeter gemeint ist. Woher der Ausdruck sal petrosum oder sal etrae kommt, vermag ich nicht anzugeben; ob er eigentlich die Bedeutung Steinsalz oder steiniges Salz hat, vielleicht wegen des Anscheins von Härte, welchen ihm seine Leichtzerbrechlichkeit giebt? ob man, wie es für manche andere Salze geschah, den Namen zuerst von einer Stadt, wo der Salpeter vorkam oder in Handel gebracht wurde (Petra in Arabien und in Sicilien) entlehnte, welcher dann verändert wurde? Unter demselben Namen sal petrae oder petrosum wird der Salpeter bei Roger Baco und Albertus Magnus im 13. Jahrhundert erwähnt, gleichzeitig unter dem Namen al nitri bei Raymund Lull. Als sal nitrum oder sal nitri unterschied man den Salpeter noch lange Zeit von dem eigentlichen nitrum, weil unter diesem von den arabischen Schriftstellern noch manchmal das nitrum der Alten, kohlensaures fixes Alkali, verstanden wurde. Biringuccio *) erinnert noch in der Mitte des 16. Jahrhunderts ausdrücklich, daß man den Salpeter zum Unterschied von nitrum als sal nitri benannt habe, und Agricola unterscheidet zu derselben Zeit in gleicher Weise nitrum und sal nitrum (Salpeter). Erst als mehr Verbindung zwischen dem Orient und Europa eintrat, und man das mineralische Laugensalz unter dem Namen Natron von dort erhielt, seit dem Ende des 16. Jahrhunderts, nannte man den Salpeter kurzweg nitrum.

Benennungen Salpeters.

Wie man das Vorkommen des Salpeters kennen lernte, weiß ich nicht anzugeben; ist in der eben angeführten Stelle von Marcus Graecus »reperitur in scrophulis contra lapides« die richtige Lesart, so hatte man damals schon sein Vorkommen im Mauerbeschlag erkannt. Daß mehrere Pflanzen Salpeter enthalten, erwähnt bereits Louis Lemery 1717.

Vorkommen und Darstellung.

Ueber die ersten Versuchsweisen, den Salpeter in reinerer Gestalt zu gewinnen, ist, außer dem oben aus Marcus Graecus Angeführten, nichts Näheres bekannt. Noch Basilius Valentinus, der

*) Vannuccio Biringuccio, ein Edelmann aus Siena, war einer der vorzüglichsten Metallurgen in der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts. Ueber seine persönlichen Verhältnisse ist nichts Näheres bekannt; seine Pirotechnia erschien zuerst 1540.

Auflöſung des Salpeters. doch alle ihm bekannten technologiſchen Arbeiten, welche chemiſch interessan Körper betreffen, gelegentlich anführt, erwähnt nicht der Salpeterſiederei Es ſcheint dieſes Salz lange in Europa nur zu mediciniſchen und zu chem ſchen Zwecken gebraucht und über Italien eingeführt worden zu ſein, bis d verbreitetere Anwendung des Schießpulvers veranlaßte, es ſelbſt zu bereiten. D erſte ausführlichere Beſchreibung des Salpeterſiedens finde ich in Agricola' Schrift de re metallica (1546). Der Salpeter, ſagt dieſer, werde aus ein trocknen und etwas fetten (subpingui) Erde bereitet; dieſe werde ſchich weiſe zuſammengebracht mit einer Miſchung aus gebranntem, ungelöſchte Kalk und Aſche. Es werde mit Waſſer ausgelaugt, dieſes auf die Hälf abgedampft und dann abkühlen gelaſſen, wobei ſich die erdigen Unreinigkeit abſetzen, wieder abgedampft, mit Zuſatz von Lauge, und dann kryſtalliſir gelaſſen. Gereinigt werde er durch Umkryſtalliſiren. Die ausgelaugte Sal tererde ſolle man mit Zweigen miſchen und mit der Mutterlauge von Sa peter begießen, ſo ſei ſie nach fünf bis ſechs Jahren wieder zum Auslaug gut. Auf die ſpäteren Verbeſſerungen des Proceſſes iſt hier nicht einzug hen; bemerken will ich nur noch, daß die Erklärung, weßhalb Salpeter a einer kochſalzhaltigen Flüſſigkeit rein herauskryſtalliſirt und ſo von dem b tern Salz getrennt werden kann, zuerſt von dem franzöſiſchen Arzt Fra Petit 1729 gegeben wurde, welcher die Urſache darin fand, daß Kochſ in heißem und kaltem Waſſer gleich löslich ſei, Salpeter aber nicht.

Eigenſchaften. Unter den Eigenſchaften des Salpeters mußte wohl ſeine Eigenſch lichkeit, mit brennenden Körpern zu verpuffen, am früheſten Aufmerkſamk auf ſich ziehen, und denen, welche (wie Marcus Graecus z. B.) ihn leicht verbrennenden Compoſitionen anwandten, ſicher bekannt ſein. Di erwähnt meines Wiſſens keiner der arabiſchen Chemiker dieſer Eigenſch Erſt in dem 13. Jahrhundert hebt Roger Baco in ſeiner Schrift bre breviarium de dono Dei es ausdrücklich hervor: Talis naturae est (s nitrum), quod si immediate ignitos carbones tangat, statim accensu cum impetu evolat. Allen Späteren iſt dies wohlbekannt.

Daß der Salpeter bei ſeiner Auflöſung in Waſſer dieſes ſtark abkü wußte man ſchon im 16. Jahrhundert. Ein Spanier, Blaſius Villa franca, welcher als Arzt zu Rom lebte, rühmte ſich in einer Schrift: M thodus refrigerandi ex vocato sale-nitro vinum aquamque ac pot quodvis aliud genus, 1550, dieſen Kunſtgriff zuerſt bekannt zu mache Von dieſer Zeit an wurde der Salpeter zu dieſem Zwecke viel gebraucht.

Die leichte Schmelzbarkeit des Salpeters gab ſchon im 16. Jahrhun- Eigenſchaften des Salpeters
Anlaß, ihn vor dem Arzneigebrauche zu ſchmelzen, wodurch man ſeine
ſamkeit zu ſteigern glaubte. Die Operation beſchreibt Libavius in
r Alchymia (1595): Sal petrae in vase terreo non pingui super
is sinitur paullatim liquefieri; spuma tollitur ligneo cochleari,
totus fusus est, injicitur parum spiritus vini, ut deflagret. Von
glühenden Kohlen (prunis), welche hierbei angewandt wurden, ſcheint
Product den Namen Prunellenſalz (Lapis vel Sal prunellae) erhalten
ben, welchen Andere davon ableiten, daß man dem geſchmolzenen Salze
ssem einer kleinen Pflaume (prunelle) gegeben habe; Boerhave da-
daß es in Deutſchland, weil man ſeine Wirkſamkeit gegen die Bräune
ſehen habe, Prunellenſalz (Bräuneſalz?) genannt worden ſei. Sonſt
das ſo zubereitete Salz auch oft Crystallus mineralis. Statt des
ageiſtes, welchen man zuerſt zur vermeintlichen Reinigung über dem ge-
olzenen Salpeter abbrennen ließ, nahm man bald Schwefel, wogegen
ſchon N. Lemery 1675 tadelnd ausſprach.

Gehen wir jetzt über zu den Anſichten, welche man über die Zuſam- Zuſammenſetz und Entſtehun
ſetzung und die Entſtehung des Salpeters hatte.

Den erſten Ausſpruch über die Conſtitution des Salpeters findet man
Baſilius Valentinus' »Wiederholung vom großen Stein der ur-
n Weiſen«, wo der Salpeter alſo ſpricht: »Zwei Elemente werden in
am meiſten befunden, als Feuer und Luft; Waſſer und Erden am we-
en; drum bin ich feurig und flüchtig. Denn ein ſubtiler Geiſt ſteckt in
Mein höchſter Feind iſt der gemeine Schwefel, und doch mein beſter
nd, denn ſo ich durch ihn gereiniget werde, und geläutert durch das
r, ſo ſtille ich alle Hitze des Leibes innen und außen, und bin die beſte
ei. Meine Kühlung iſt äußerlich viel trefflicher, denn des Saturni,
n Geiſt aber viel hitziger, denn einig Ding. Ich kühle und verbrenne,
man mich haben will, und darnach ich bereitet werde. Wenn Metalle
n zerbrochen werden, muß ich ſein ein accidens. Außerhalb meiner Zer-
ung bin ich ein Eis, wenn ich aber anatomirt werde, bin ich ein lauter
ſch Feuer.«

Aus dieſen Worten könnte man auf eine Kenntniß der entfernteren Beſtand-
le des Salpeters ſchließen, wie ſie erſt lange nach Baſilius' Zeit erlangt
rde. Doch ſteht ſein Ausſpruch ganz vereinzelt da, ohne Zuſammenhang damit,
man allmälig die näheren Beſtandtheile des Salpeters erkennen lernte.

Zuſammenſetzung Entſtehung Salpeters.

Den Arabern war ſchon die Austreibung der Salpeterſäure aus dem Salpeter bekannt, und van Helmont wußte bereits, daß ſich dieſes Salz in ſtarkem Feuer zu Alkali brennt (vgl. bei Kali). Geber giebt ſogar in ſeiner Schrift de investigatione magisterii ſchon eine Methode an, Salpeter künſtlich darzuſtellen: Sal nitri sic praeparatur; dissolve sagimen vitri (kohlenſaures Kali oder Natron) in aqua forti, distilla per filtrum, et congela in vase vitreo, et sic optime clarificatur. Doch wird erſt gegen das Ende des 17. Jahrhunderts die Anſicht ausgeſprochen, daß Salpeter aus Salpeterſäure und fixem Alkali beſteht. Glauber ſcheint zwar bereits dies eingeſehen zu haben, allein Boyle äußert ſich zuerſt beſtimmt darüber (1667); er ſtellte aus Salpeter das Alkali durch Glühen oder durch Verpuffen mit Kohlen dar, und das ſo bereitete Alkali regenerirte er zu Salpeter durch Zuſatz von Salpeterſäure. Dieſelbe Anſicht hatte auch Mayow, welcher in ſeinem Tractat de sal-nitro (1669) ganz beſtimmt ſagt: Quod ad principia nitri constituentia spectat, videtur sal nitrum e sale acido, maxime igneo, et insuper alcali constare. Stahl ſah gleichfalls den Salpeter als ein aus Säure und Alkali beſtehendes Mittelſalz an, und in Frankreich äußerte ſich L. Lemery 1717 in demſelben Sinne. Es wurde zwar dieſes noch von einigen Chemikern beſtritten. So z. B. behauptete St. F. Geoffroy 1717, in dem Salpeter ſei kein Alkali enthalten, ſondern Säure, Waſſer und eine abſorbirende, dem Kalke ähnliche, Erde, und das Alkali entſtehe erſt bei dem Glühen und bei der Verpuffung aus der Vereinigung der ſauren und der erdigen Theile. Mehrere ſtimmten dieſer Meinung bei, aber ſo wie das Stahl'ſche Syſtem das herrſchende wurde, drang auch die richtige Anſicht über die näheren Beſtandtheile des Salpeters allgemein durch.

Ueber die Entſtehung des Salpeters wurden ſehr verſchiedene Meinungen geäußert. Am früheſten findet ſich die Anſicht vertheidigt, daß er ganz oder nach einem ſeiner weſentlichſten Beſtandtheile, aus der Luft ſtamme. Das Erſtere behaupteten nur Wenige (vgl. auch Sylvius de le Boë's Meinung, Seite 190), ſo z. B. der Engländer Clayton in den Philosophical Transactions für 1739. Daß die Luft zur Erzeugung des Salpeters beitrage, hielt Boyle für wahrſcheinlich, ohne ſich näher darüber auszuſprechen, wie dies geſchehe; ebenſo unbeſtimmt nannte Fr. Hoffmann den Salpeter ein foetum aëris. N. Lemery glaubte (1675), der Salpeter entſtehe, indem eine flüchtige Säure aus der Luft ſich mit einer Art Steinſalz verbinde

(vgl. Seite 75), Mayow (1669), er entstehe, indem sich Salpeter- Zusammensetz und Entsteh des Salpeters
säure, welche sich aus der Luft bilden könne, mit Alkali vereinige (vergl. Seite 191).

iesen Ansichten widersprach L. Lemery 1717; er meinte, es könne nichts salpetersäureartiges in der Luft enthalten sein, denn reines Alkali, lange Zeit der Luft ausgesetzt, werde nicht zu Salpeter; auch müsse sich ein Gehalt der Luft an Salpetersäure noch in anderer Weise, namentlich bei em Athmen, bemerkbar machen. Er hielt es für wahrscheinlicher, daß der Salpeter in einigen vegetabilischen und in den meisten animalischen Thei- n schon ganz erzeugt enthalten sei, aber er werde erst frei und nachweisbar emacht durch die Fäulniß, und nur insofern die Luft diese befördere, trage e zu der Darstellung des Salpeters bei.

Eine dritte Ansicht über die Entstehung des Salpeters stellte Stahl uf, hauptsächlich in seiner Schrift »von der Erzeugung und Nutzbarkeit des Salpeters« (1734). Stahl ging davon aus, daß es nur eine einzige Pri- mitivsäure gebe, die Schwefelsäure, und Salpetersäure sei Schwefelsäure, elche durch eine gewisse Menge von Phlogiston verändert sei. Die Primi- säure sei, wenn auch oft sehr versteckt, in den meisten organischen Sub- anzen enthalten; die Fäulniß bewirke, daß sich mit ihr Phlogiston zu Sal- tersäure verbinde, und so bilde sich bei der Fäulniß organischer Substanzen, enn auch Alkali zugegen sei, Salpeter. Diese Erklärung war während des ttelalters der phlogistischen Theorie so lange angenommen, bis der Glaube n eine Primitivsäure in Verfall kam, und bald, nach der Entdeckung der ahren Constitution der Salpetersäure, nahmen die Untersuchungen über die Salpeterbildung den heutigen Charakter an *).

Die Darstellung der Salpetersäure beschrieb zuerst Geber in seiner Salpetersäure Darstellung.
Schrift de inventione veritatis. Seine Vorschrift war: Sume libram

*) Den obigen Angaben über die Erkenntniß des Salpeters mögen sich hier Schießpulver.
einige historische Notizen über das Schießpulver anschließen. Ohne versuchen zu wollen, die Geschichte der Entdeckung desselben vollständiger zu geben, will ich kurz zusammenstellen, was sich über diese Substanz bei früheren Schrift- stellern findet, welche zu der Chemie in näherer Beziehung standen. — Die Chinesen sollen das Schießpulver schon in sehr früher Zeit gekannt haben, es aber nur zu Feuerwerk, nicht zum Kriegsgebrauch, angewandt haben. Nach der Ansicht einiger Gelehrten soll die Bekanntschaft mit dem Schießpul-

terſäure; Dar-ſtellung. unam de vitriolo de Cypro, et libram semis salis petrae, et unam quartam aluminis Jameni, extrahe aquam (die Säure) cum rubedine

---

chießpulver. ver den Europäern von den Saracenen zugekommen ſein, welche ihrerſeits damit in Aſien bekannt geworden wären; die Entdeckung des Schießpulvers würde hiernach wahrſcheinlich in Oſtindien gemacht worden ſein. Andere vermuthen, dieſe Entdeckung ſei durch Verſuche zur Vervollkommnung des griechiſchen Feuers veranlaßt worden; die Entdeckung des letzteren Kriegsmaterials wird in das 7. Jahrhundert geſetzt und gehört den Byzantinern an. Die Schriften dieſer letzteren enthalten wirklich auch die erſte Auskunft über Bereitung des Schießpulvers; wenn auch in den älteſten Vorſchriften für die Bereitung des griechiſchen Feuers des Salpeters keine Erwähnung geſchieht, ſo wird doch die Miſchung des Schießpulvers von Marcus Graecus im 8. (?) Jahrhundert (vgl. Seite 220) klar angegeben. Ein Liber ignium enthält folgende Stelle: Secundus modus ignis volatilis hoc modo conficitur: Accipias lib. I. sulphuris vivi, lib. II. carbonum vitis vel salicis, VI. lib. salis petrosi. Quae tria subtilissime terantur in lapide marmoreo. Postea pulvis ad libitum in tunica reponatur volatili vel tonitru faciente. Nota, quod tunica ad volandum (volutandum andere Handſchr.) debet esse gracilis et longa et cum praedicto pulvere semiplena et ab utraque parte fortissime filo ferreo bene ligata. Nota quod in tali tunica parvum foramen faciendum est, ut tenta imposita accendatur; quae tenta in extremitatibus sit gracilis, in medio vero lata et praedicto pulvere repleta. Nota quod, quae ad volandum tunica, plicaturas ad libitum habere potest; tonitrum vero faciens, quam plurimas plicaturas. Nota quod duplex poteris facere tonitrum atque duplex volatile instrumentum, videlicet tunicam includendo. — Dieſe Vorſchrift benutzte Albertus Magnus, der in ſeiner Schrift de mirabilibus mundi von der Bereitung und Anwendung des Schießpulvers ganz nach Marcus Graecus Angaben ſpricht. Selbſtſtändiger ſcheint Roger Baco das Schießpulver gekannt zu haben, aber er iſt weniger offen, was die Bereitung deſſelben betrifft. In ſeinem Opus majus ſagt er: Quaedam auditum perturbant, in tantum, quod si subito et de nocte et artificio sufficiente fierent, nec possent civitas nec exercitus sustinere; nullus tonitrui fragor posset talibus comparari. — — Experimentum hujus rei capimus ex hoc ludicro puerili, quod fit in multis mundi partibus, scilicet ut instrumento, facto ad quantitatem pollicis humani, ex violentia illius salis, qui sal petrae vocatur, tam horribilis sonus nascitur in ruptura tam modicae rei, scilicet modici pergameni, quod fortis tonitrui sentiatur excedere rugitum et coruscationem maximam cui luminis jubar excedit. In ſeiner Epistola de secretis operibus artis et naturae, et de nullitate magiae giebt er die Beſtandtheile des Schießpulvers an: Sed tamen salis petrae Luru. Vopo Vir Can Utriet Sulphuris et sic facies tonitrum et coruscationem, si scias artificium. Aus den Worten Luru. Vopo Vir Can Utriet läßt ſich durch Verſetzung der Buchſtaben zwar nichts herausbringen, was Kohlenpulver genau ausdrücke; es iſt indeß klar, wie bei

alembici (bei rothglühender Deſtillirgeräthſchaft?); dissolutiva est multum. Auf dieſelbe Weiſe bereiteten die abendländiſchen Chemiker während des 13. bis 16. Jahrhunderts die Salpeterſäure. Raymund Lull ließ den Alaun dabei weg und ſetzte dafür Zinnober zu; er wußte bereits, daß bei der Deſtillation im Anfang nur Waſſer übergeht und erſt bei ſtärkerer Hitze die Säure. Sein Testamentum novissimum giebt folgende Anweiſung: Modus est, quod accipias vitrioli, cinnabrii et salis nitri an. lib. 1; pone in vase vitreo et fac aquam fortem sicut moris est, primo incipiendo Salpeterſäure ſtellung.

---

dem Abſchreiben ſinnloſer Worte falſche Buchſtaben ſich ſehr leicht einſchleichen konnten; von den Buchſtaben obiger Worte geben der 12. 13. 11. 6. 14. car on, der 7. 2. 1. 5. 19. 17. pulver, und die anderen mögen dieſe Worte und den ganzen Sinn vervollſtändigen. Einige geben an, die räthſelhaften Worte heißen luru mope can ubre, was eine einfache Verſetzung von carbonum pulvere iſt, aber dieſe Abänderung iſt offenbar eine ſpäter willkürlich gemachte, und ihre Aufnahme in den Text macht den Satz nicht vollſtändig. Schießpulv

In dem 14. Jahrhundert begann der Gebrauch des Schießpulvers ſich in den europäiſchen Heeren zu verbreiten. Daß die Wirkung deſſelben auf einer Gasentwicklung beruhe, ſprach zuerſt van Helmont aus (vgl. Seite 179). Die Gasentwicklung bei dem Abbrennen von Schießpulver unterſuchten bereits gegen das Ende des 17. Jahrhunderts Boyle, J. Bernoulli, Newton und viele Andere.

Knall- und Schmelzpulver beſchrieb zuerſt Glauber in ſeinen Furnis novis philosophicis (1648). Das erſtere lehrte er bereiten: »Wenn 1 Theil Salis Tartari, 1½ Theil Sulphuris mit 3 Theilen Salis Nitri zuſammengerieben werden, wird eine Composition daraus, welche fulminiret, gleichwie ein aurum tonitruans«. Vom Schmelzpulver ſagt er: »Man machet eine Mixtur, von 1 Theil Sägſpän von Lindenholz gemacht, und 2 Theilen guten Schwebel und 9 Theilen geläuterten und wohl getrockneten Salpeter.— — So können alle flüſſige« (ſchmelzbare) »Mineralien und Metallen in momento auf einem Tiſch, in einer Hand oder in einer Nußſchalen nicht allein geſchmelzen, ſondern auch cupelliret werden.« — Boyle ſpricht von dem Knall- und Schmelzpulver in ſeiner Schrift: of man's great ignorance of the uses of natural things, ohne aber die Beſtandtheile beider genau anzugeben. Er ſagt nur, Salpeter ſei der Hauptbeſtandtheil, und faßt beide Pulver zuſammen; wenn man das Präparat von unten anzünde (durch allmähliges Erhitzen des Gefäßes), ſo detonire es, von oben angezündet detonire es aber nicht, und ſei es zum Schmelzen der Metalle brauchbar. — Die Theorie der Detonation des Knallpulvers (daß ſich zuerſt Schwefelkalium bildet) wurde durch Baumé's Entdeckung (in ſeiner Chymie experimentale et raisonnée 1773) veranlaßt, daß Schwefelleber, mit Salpeter gemiſcht, gleiche Detonation zeigt. Durch dieſen Chemiker wurde auch das Schmelzpulver bekannter, welches nach ihm häufig Baumé's Schnellfluß genannt wurde. Knall- u. Schpulver.

ſäure; Darſtellung. igne lento et fortificando usque videas aquam destillare. Et cum aqua fuerit destillata, da ignem fortem prout moris est in aqua philosophorum acuta, et spiritus minerales intrabunt aquam suam. Albertus Magnus bereitete die Säure nach Geber's Vorſchrift, die Gewichtsverhältniſſe der anzuwendenden Subſtanzen etwas abändernd. Baſilius Valentinus ſpricht von der Darſtellung des Scheidewaſſers aus Salpeter und Vitriol als von einer bekannten Sache. Im 16. Jahrhundert wurde die Salpeterſäure öfter dargeſtellt, weil damals ihre Anwendung zur Scheidung des Goldes vom Silber verbreitet wurde (vgl. bei der Geſchichte des erſteren Metalls). Diejenigen, welche zuerſt dieſe Kunſt betrieben, gaben die Bereitung und den Gebrauch des Scheidewaſſers als ſehr gefährlich an, und deßhalb waren im Anfange des 16. Jahrhunderts nur Wenige, welche dieſe Kunſt kannten. Doch lehrte ſie ſchon Agricola in ſeiner Schrift de re metallica (1546), und gab viele Vorſchriften zur Verfertigung der Salpeterſäure aus Salpeter, mit Vitriol oder Alaun; und des Paracelſus' Archidoxa enthalten bereits die Anweiſung, das Scheidewaſſer mittelſt Silber zu reinigen. Glauber lehrte in ſeinen Furnis novis philosophicis (1648) die Säure aus Salpeter durch Vitriol oder Alaun oder Thonerde oder weißen Arſenik ausſcheiden; auch ſchreibt man ihm die Bereitung der Säure mittelſt Salpeter und Vitriolöl zu, wodurch man ſie reiner und ſtärker erhielt, als je vorher. Ich kenne die Stelle in Glauber's Schriften nicht, wo er dieſes Verfahren zuerſt beſchreibt, allein Boerhave verſichert in ſeinen Elementis chemiae: Mortalium primus Joannes Rudolphus Glauberus reperit hanc artem, arcanam prorsus, raro hinc pretio vendidit: cui ergo decorae reddantur gratiae tanto pro munere. Die ſo dargeſtellte Salpeterſäure wurde auch noch lange als spiritus nitri fumans Glauberi bezeichnet. Die von dem Letztern ſchon angewandte Methode, den Salpeter mittelſt weißen Arſeniks zu zerſetzen, wurde von Kunkel wieder aufgenommen, welcher ſie 1694 als die beſte empfahl. Der Kunſtgriff, Salpeterſäure durch Deſtillation mit Vitriolöl zu concentriren, ſcheint von G. F. Rouelle herzurühren.

nungen. Geber's Bezeichnungen der Salpeterſäure werden in den lateiniſchen Ueberſetzungen ſeiner Schriften ſo ausgedrückt, daß ſie hier aqua dissolutiva (meiſtens) oder aqua fortis (ſehr ſelten) genannt wird. Auch bei Albertus Magnus wird ſie aqua dissolutiva genannt, bei Raymund Lull aqua fortis, acuta oder calcinativa. Bei Baſilius Valentinus

t ſie aqua fortis, bei Agricola aqua valens. Mit ihrer Anwendung Salpeterſäu
Benennung
Scheidung des Goldes vom Silber erhielt ſie im Anfange des 16. Jahr-
derts mehrere neue Namen; man nannte ſie chrysulca (von χρυσός,
d, und ἕλκω, fortziehen, ſcheiden), welches Wort zuerſt in des Franzoſen
dé Schrift de asse (1516) vorkommt (vgl. bei Gold), eau de départ,
eidewaſſer (das letztere Wort kommt übrigens ſchon bei Baſilius
lentinus vor). — Bei Glauber (novi furni philosophici) heißt
Salpeterſäure spiritus acidus nitri, wenn ſie aus Salpeter mit Alaun,
a fortis, wenn ſie aus Salpeter mit Vitriol bereitet iſt; »aber ein spi-
s nitri und aqua fortis beinahe ein Ding ſein, und gleiche Wirkung
n«, bemerkt er dabei. Die erſtere dieſer Benennungen ging dann im
Jahrhundert in die Bezeichnung Acidum nitri über, deren ſich ſchon
erhave als der gewöhnlichen bedient. Im Franzöſiſchen überſetzte man
Bezeichnung durch acide nitreux, was bis 1787 immer Salpeterſäure
utete; von dieſem Jahr an, wo die neue Nomenclatur aufgeſtellt wurde,
chte man den Ausdruck acide nitrique dafür (vgl. Theil II. Seite 418).

Hinſichtlich des Vorkommens der Salpeterſäure verweiſe ich auf das Vorkomme
te 221) über das Vorkommen des Salpeters Bemerkte. Salpeterſäure
einen Beſtandtheil des Regenwaſſers nahm Marggraf 1751 wahr;
laubte ſie auch, wenn nur in geringer Menge, in dem Schneewaſſer zu
n (vgl. unten über die Verwandlung des Waſſers in Erde), wie ſchon
ihm der Italiäner Ramazzini. — In Brunnenwaſſer fand ſie zuerſt
Berlin Marggraf (1761); nach ihm zu London Cavendiſh (1767),
Upſala Bergman, u. a.

Die meiſten Eigenſchaften der Salpeterſäure werde ich bei der Ge- Eigenſchaft
ſte ihrer Verbindungen zu beſprechen haben; hier will ich noch einige
ine Angaben einſchalten. — Ihre Eigenſchaft, organiſche Körper
zu färben, hob zuerſt Glauber in ſeiner Explicatio miraculi mundi
56) hervor, und er bemerkte auch, daß dieſe Säure die Cochenillfarbe in
res Roth umändert; Boyle gründete darauf den Vorſchlag, Holz, El-
ein, Knochen oder Leder damit zu färben. Der Letztere wußte auch be-
(in ſeinen Considerations touching the usefullness of experimen-
natural philosophy, 1663), daß die Salpeterſäure mehrere Metalle
t in concentrirtem Zuſtande, ſondern nur verdünnt, angreift; nach ihm
hte Bohn (Dissertationes Chymico-Physicae, 1685) wieder darauf
merkſam.

Salpeterſäure. Conſtitution.

Die erſte theoretiſche Anſicht über die Conſtitution der Salpeterſäure finde ich bei Marow. In ſeinem Traktat de sal-nitro et spiritu nitri aëreo (1669) meint er, dieſe Säure enthalte zwei Beſtandtheile, einen von der Erde ſtammenden und einen aus der Luft herkommenden (vgl. Seite 191 f., welcher letztere zwar feuriger Natur ſei, aber mit Salzen (zu Säuren) verbunden doch nicht brennbar ſei. Verisimile est, spiritum nitri quid compositum esse: illiusque particulas alias flexiles, humidas, indolisque crassioris esse: quae a materia terrestri procedere videntur; particulas vero alias rigidas, siccas, maximeque subtiles, agiles, aethereasque et revera igneas esse, quae tamen particularum salinarum, in statu fluido humidoque existentium, consortio obvolutae, ad motum igneum ineundum ineptae sunt: atque has demum ab aëre prosapiam ducere.

Dieſe Meinung blieb unbeachtet vor der von Stahl (hauptſächlich in ſeiner Schrift: Die Erzeugung des Salpeters, 1734) aufgeſtellten, welche von allen ſeinen Schülern angenommen wurde. Nach dieſer ſollte die Salpeterſäure nur eine Abänderung der Primitivſäure, der Schwefelſäure, ſein, und zwar ſollte dieſe Abänderung in einer Verbindung mit Phlogiſton, welche unter dem Einfluſſe von Fäulniß vor ſich gehe, beſtehen. Für dieſe Anſicht ſuchte man geltend zu machen, daß die ſchweflige Säure eine gewiſſe Aehnlichkeit mit der Salpeterſäure habe; beide ſeien flüchtiger als die Schwefelſäure, geben mit Kali ein löslicheres Salz und zerſtören Pflanzenfarben. Auf dieſe unbeſtimmte Aehnlichkeit hin ſchloß man, die Salpeterſäure müſſe eine ähnliche Zuſammenſetzung wie die ſchweflige Säure haben, welche letztere ohne Zweifel aus Schwefelſäure und Phlogiſton beſtehe; nur müſſe in der Salpeterſäure das quantitative Verhältniß des Phlogiſtons, und die Art, wie es mit der Schwefelſäure verbunden ſei, ein anderes ſein, als in der ſchwefligen Säure. Dieſe Erklärung fand viele Anhänger, in den meiſten Compendien bis zu 1770 etwa wird ſie gelehrt, und die Berliner Akademie ertheilte 1750 einer Abhandlung von Pietſch »über die Erzeugung des Salpeters«, welche neue Beweiſe dafür beibringen wollte, einen Preis. Mit der weiteren Ausbildung der Chemie wurde die Beibehaltung einer ſolchen Anſicht unverträglich, beſonders da, bei Gelegenheit eines von der Pariſer Akademie auf die beſte Abhandlung über die Entſtehung des Salpeters geſetzten Preiſes, die Gebrüder Thouvenel zu Nancy 1786 entſcheidend zeigten, daß die Schwefelſäure

urch Fäulniß brennbarer Stoffe in Salpetersäure übergeführt werden

Salpetersäure Constitution

Andere Ansichten über die Constitution der Salpetersäure stellte der von Saluzzo auf, welcher der Pariser Akademie 1776 eine Ab- ung überreichte, nach welcher er die Salpetersäure in eine empyreumatische e, flüchtiges Laugensalz, Kalkerde und etwas Kieselerde zerlegt haben ; und später gab er auch an, er habe jene Säure aus diesen Bestand- zusammengesetzt. — Bergman (Sciagraphia, 1782) behauptete, daß alpetersäure eine durch Fäulniß dephlogistisirte Pflanzensäure sei; doch ine Ansichten hierüber verworren und sich widersprechend (vgl. Seite

So wurden damals noch mehrere Meinungen aufgestellt, welche der gleichzeitig stattfindenden Erkenntniß der wahren Constitution der tersäure nur schnell vorübergehende Beachtung fanden.

Schon 1776 bewies Lavoisier, daß die Salpetersäure als einen Bestandtheile Sauerstoff enthält; er zersetzte sie mittelst Queckſilber; ch bei der Auflösung dieses Metalls entwickelnde Salpetergas fing er so wie das bei der Erhitzung des sich bildenden Salzes entweichende; rückbleibenden Queckſilberkalk zerlegte er durch stärkeres Erhitzen in ilber und Sauerstoff, welches er abgesondert auffing. So stellte er e Bestandtheile der Salpetersäure Salpetergas und Sauerstoff isolirt Aus was aber das erstere zusammengesetzt sei, konnte er damals entscheiden. — Zur Aufklärung dieser Frage leiteten Cavendish's suchungen über die Veränderung von Stickgas und Sauerstoffgas durch icität, welche 1784 in den Philosophical transactions bekannt wur- Dieser fand, daß wenn man durch eine Mischung von Stickgas und rstoffgas elektrische Funken fortgesetzt durchschlagen läßt, und Lakmus- r sich in Berührung mit der Mischung befindet, die Tinktur geröthet das Luftvolum verringert wird (was auch schon Prieſtley bemerkt , und daß die sich bildende Säure Salpetersäure ist; er ermittelte noch, erbei 3 Volume Stickgas mit 7 Volumen Sauerstoffgas (richtig: mit Volumen) die Salpetersäure bilden. Er sprach sich aus: »Man kann nit Recht schließen, daß in diesen Versuchen die phlogistische Luft« (das gas) »durch den elektrischen Funken dahin gebracht wurde, sich mit der ogistisirten Luft zu vereinigen oder eine chemische Verbindung damit gehen, und daß sie dadurch zu Salpetersäure wird«. — Lavoisier un- hm hierauf abermals eine Zerlegung der Salpetersäure, deren Resultat

Salpeterſäure. Konſtitution.

er in den Mémoires de Mathematique et de Physique, présentés à l'Academie des Sciences par divers Savants 1786 veröffentlichte. Er analyſirte hier die Säure in dem Salpeter, indem er dieſen mit Kohle verbrannte; aus der ſich bildenden Kohlenſäure beſtimmte er den Sauerſtoffgehalt der Säure, und der Reſt des erhaltenen Gasvolums, nachdem er die Kohlenſäure hatte abſorbiren laſſen, gab den Stickſtoffgehalt. Er beſtimmte ſo die Zuſammenſetzung der Salpeterſäure zu 20,5 Gewichtstheilen Stickſtoff auf 79,5 Gewichtstheile Sauerſtoff (richtig 25,9 zu 74,1).

Die Entdeckung der Beſtandtheile der Salpeterſäure klärte jetzt auch auf, wie dieſe Säure bei den Verſuchen ſich bilden konnte, welche man über die Verbrennung des Waſſerſtoffgaſes in (unreinem) Sauerſtoffgaſe angeſtellt hatte. Prieſtley hatte kurz vorher bemerkt, daß ſich hier eine Säure bildet, welche Keir als Salpeterſäure erkannte. Wie man in dieſer Erſcheinung einen Einwurf dagegen finden wollte, daß das Waſſer aus Waſſerſtoff und Sauerſtoff zuſammengeſetzt ſei, mag bei der Geſchichte des Waſſers nachgeſehen werden. Cavendiſh zeigte 1784, daß dieſe Säurebildung nur ſtattfindet, wenn außer Waſſerſtoff und Sauerſtoff noch Stickgas zugegen iſt, und daß ſie auf der Einwirkung der beiden letzteren Stoffe auf einander beruht.

Die Entſtehung des Salpetergaſes und der Salpeterſäure aus Ammoniak, wenn man dieſes über glühenden Braunſtein ſtreichen läßt, entdeckte Iſaac Milner, Profeſſor der Chemie zu Cambridge, 1789. Wie dieſe Bildung hier ſtatthaben kann, erklärte ſich jetzt leicht, da auch der Stickſtoffgehalt des Ammoniaks zu dieſer Zeit bereits erkannt war.

Bevor wir jedoch die Erkenntniß des Ammoniaks und ſeiner Verbindungen betrachten, wollen wir noch die Geſchichte der übrigen Oxydationsſtufen des Stickſtoffs kurz durchgehen.

Stickoxyd.

Auf das Gas, welches ſich bei der Einwirkung der Salpeterſäure auf Metalle entwickelt, war zuerſt van Helmont aufmerkſam; doch verwechſelte er es mit dem kohlenſauren Gas und nannte es, wie dieſes letztere, spiritus sylvestris. Acetum stillatitium dum lapides cancrorum solvit, vel chrysulca argentum, eructatur spiritus sylvester, ſagt er in ſeiner Abhandlung de flatibus. Mayow (1669) erhielt bei ſeiner Auflöſung des Eiſens in Salpeterſäure (vgl. Seite 181) gleichfalls Stickoxydgas, ohne es als einen beſondern Körper zu erkennen; doch bemerkte er, daß die ſo er-

haltene Luftart großentheils von der Flüſſigkeit (der Auflöſung von Eiſen in Salpeterſäure) abſorbirt wird. Ebenſo wenig nahm Wren (vgl. S. 180 f.), welcher es (1664) aus Kupfer mit Salpeterſäure bereitete, eine ſeiner charakteriſtiſchen Eigenſchaften wahr, außer daß es vom Waſſer nicht merklich abſorbirt werde. Boyle machte in ſeinem Traktat de cosmicarum rerum qualitatibus (1671) darauf aufmerkſam, daß die bei der Auflöſung von Eiſen oder Silber in Scheidewaſſer ſich entwickelnde Luftart bei Berührung mit der atmoſphäriſchen Luft rothe Dämpfe bildet. Der Bildung der letzteren erwähnte auch Stahl in ſeinem Specimen Becherianum (1702). Hales erweiterte dieſe Wahrnehmung in ſeinen Vegetable Staticks (1727) durch die Erkenntniß, daß das aus Schwefelkies, Spießglanz, Stahlfeile oder Queckſilber mit Salpeterſäure ſich entwickelnde Gas die Verbrennung nicht unterhält, und mit gemeiner Luft, unter Volumsverminderung, trübe rothe Dämpfe erzeugt. Nach Hales ſchenkte kein Chemiker dieſem Gegenſtande Aufmerkſamkeit, bis Prieſtley 1772 dieſes Gas aus Kupfer mit Salpeterſäure wieder darſtellte, und ſeine Eigenſchaften (auch ſein Vermögen, die Fäulniß thieriſcher Körper abzuhalten) in ſeinen Observations on different Kinds of Air genauer beſchrieb. Große Beachtung fand es jetzt ſogleich, weil es Prieſtley zur Eudiometrie anwendete, was wir ſchon oben (Seite 208) beſprochen haben. Seine Darſtellung aus organiſchen Materien mit Salpeterſäure datirt ſeit 1777, wo es Brogniart auf dieſe Art mit Zucker zu gewinnen vorſchlug. — Seine Zuſammenſetzung wurde 1784 aus Cavendiſh's Entdeckung der Elementarconſtitution der Salpeterſäure erkannt, nachdem Lavoiſier ſchon 1776 gezeigt hatte, daß die Salpeterſäure in Stickoxyd und Sauerſtoff zerlegt werden kann. — Der ihm von Prieſtley gegebene Name Nitrous Air trug ſich in die meiſten Sprachen treu überſetzt über, und nur langſam kam der von der antiphlogiſtiſchen Nomenclatur vorgeſchlagene, Oxyde nitreux, in gleich häufigen Gebrauch.

Stickoxyd.

Die Erkenntniß der Natur der rothen Dämpfe, welche ſich bei dem Zuſammenbringen des Salpetergaſes mit Luft bilden, hängt mit der Unterſuchung des Körpers zuſammen, durch welchen die Salpeterſäure zur rauchenden wird und der in dem geglühten Salpeter enthalten iſt.

Salpetrige und terſalpeterſäu

In früherer Zeit, wo die Salpeterſäure ſtets durch Deſtillation des Salpeters mit Vitriol, Thon oder Alaun dargeſtellt wurde, erhielt man dieſe

Ipetrige u. Un-
terſalpeterſäure.

Säure meiſt rauchend, und es wurden die rothen Dämpfe, welche ſie beim Ausſtoßen, als weſentlich ihr angehörig betrachtet. So meinte Macquer noch 1778, die reine Salpeterſäure und ihre Dämpfe ſeien feurig roth. Ueber die Natur dieſer Dämpfe wurden deßhalb lange keine anderen Anſichten ausgeſprochen, als über die reine Salpeterſäure ſelbſt; etwas nur, deſſen Unterſuchung jetzt die Chemiker nicht mehr intereſſirt, beſchäftigte damals ihre Aufmerkſamkeit, nämlich daß dieſe Dämpfe roth ſind. Pourquoi les vapeurs de cet acide sont-elles rouges? pourquoi celles de l'esprit acide du sel commun ou du vitriol ne le sont-elles pas? fragt Hellot in den Memoiren der Pariſer Akademie für 1736, und kommt zu dem Schluß, que la portion d'ammoniacal urineux, contenue dans le salpêtre, rarefiant les parties ferrugineuses pendant la distillation, les divise et les distribue dans toutes les particules, qui forment les vapeurs de l'esprit de nitre, et les teint en rouge par cette distribution. Das Eiſen ſei aber in jedem Salpeter als Verunreinigung enthalten. Die meiſten Chemiker ſahen jedoch die rothe Farbe nicht als auf einer Verunreinigung beruhend an; Balduin und beſonders Stahl meinten, ſie ſei durch einen eigenthümlichen Stoff im Salpeter, die anima nitri, hervorgebracht. Pott faßte (1727) die Thatſache, daß glühende Kohlen in dieſen Dämpfen mit Flammen brennen, ſo auf, als ob die Dämpfe ſelbſt entzündbar ſeien, und ſchloß daraus, ſie ſeien öliger und ſchwefliger Natur; noch Wiegleb wollte aus ihrer rothen Farbe mit Gewißheit ſchließen, daß ſie viele elementare Feuermaterie in ſich enthalten müſſen.

Ebenſo falſche Schlüſſe zog man aus der Verſchiedenheit der Farbe, welche dieſe Dämpfe der Salpeterſäure mittheilen. Glauber bemerkte ſchon in ſeinen Furnis philosophicis (1648), daß bei der Deſtillation der rauchenden Salpeterſäure dieſe bei einer gewiſſen Concentration blau, bei mehr Waſſer weiß wird, und da er mit Salpeter und arſeniger Säure arbeitete, ſo meinte er, die blaue Farbe komme vom Arſenik, und dieſer werde durch Zuſatz von mehr Waſſer ausgefällt, wo dann die Flüſſigkeit farblos werden müſſe. Kunkel meinte hingegen 1694, als er die rauchende Säure mit grüner Farbe erhielt, dieſe komme von einem Gehalte an Kupfer.

Erſt zu Scheele's Zeit wurden über alle dieſe Erſcheinungen richtigere Anſichten aufgeſtellt, die indeß noch im Geiſt der phlogiſtiſchen Theorie gehalten waren. Daß aus den Metallen etwas in die Miſchung der ro-

ich ſie indeß von Baſilius Valentinus gebraucht, wenn ſie hier nicht Salmiak.
en Späteren erſt eingeſchaltet worden iſt (vergl. die einzige Stelle, wo mir
e Gebrauch des Wortes Salmiak bei Baſil. Val. bekannt iſt, unten
i der Geſchichte des Königswaſſers).

Außer dem eben über die Benennung des Salmiaks Angeführten iſt Benennung.
ch Folgendes in dieſer Beziehung zu bemerken. Der Salmiak wird bei
n alchemiſtiſchen Schriftſtellern des 13. bis 16. Jahrhunderts nicht immer
ter den oben beſprochenen Namen aufgeführt, ſondern jene ſcheinen mit
ſonderer Vorliebe für dieſes Salz ſeltſame Bezeichnungen aufgeſucht zu
ben. So z. B. heißt es hier Anima sensibilis, aqua duorum fratrum
ex sorore, aquila, cancer, lapis aquilinis oder lapis angeli conjungentis,
al lapidum oder sal alocoph u. ſ. w. — Das Wort Salmiak wurde end-
ch häufig noch in weiterem Sinne gebraucht; ſeit dem Ende des 17. Jahr-
nderts galt es auch als allgemeine Bezeichnung aller Salze, deren Baſis
chtiges Alkali iſt. So unterſchied man während des 18. Jahrhunderts
n eigentlichen Salmiak von Glauber's geheimem Salmiak (ſchwefelſau-
m Ammoniak) u. a. Der Gebrauch des Wortes Salmiak in dieſem weiteren
Sinne hörte erſt mit der Annahme der antiphlogiſtiſchen Nomenclatur auf.

Zur Bereitung des Salmiaks giebt Geber in ſeiner Schrift de in- Bereitung.
vestigatione magisterii folgende Anleitung: Sal armoniacus fit ex quin-
que partibus vel duabus urinae humanae et parte una sudoris ejusdem,
et parte una salis communis, et parte una cum dimidia fuliginis ligno-
rum vel baculorum; his simul coctis usque ad consumptionem humi-
ditatis, sublima salem armoniacum verum et utilem; hunc iterum in
sudorem dissolve, et congela, et sublima a sale communi semel, et est
praeparatum. Dieſe Bereitung aus Urin und Salz lehren auch die meiſten
folgenden Schriftſteller; nur Albucaſes beſchreibt eine Darſtellungsmetho-
de, wonach der Salmiak unmittelbar aus dem Miſte ſublimirt werden ſoll.
Die Chemiker ſtellten indeß dieſes Salz faſt nie ſelbſt dar, und ſo ſchlichen
ſich in die Angaben der Bereitung deſſelben immer mehr Irrthümer ein. So
giebt Libavius in ſeiner Alchymia (1595) Folgendes darüber an: Uri-
nae librae tres, salis communis libra, salis gemmae selibra. Solvuntur
in pluvia. Bullire sinuntur ad ignem, agitantur saepe et despumantur.
Effunde per colum in vas aliud. Adde lixivium acre colatum pure;
salis sodae libram unam. Congelascant in quiete. Später findet man
gewöhnlich Geber's alte Vorſchrift wiederholt. Selbſt darüber, wie der

Salmiak. Bereitung.

Salmiak in den Ländern, von wo er nach Europa gebracht wurde, bereit werde, herrſchte Ungewißheit; die meiſten Chemiker im Anfang des 1 Jahrhunderts glaubten noch, Urin und Salz werden vorzüglich dazu ang wandt, und Ruß werde nur als Reinigungsmittel zugeſetzt. Daß die b den erſteren Körper, außer Ruß, zur Verfertigung des Salmiaks weſentli nöthig ſeien, verſicherte auch der Jeſuit Sicard, der erſte Europäer, welch die egyptiſche Salmiakfabrikation genauer beſchrieb (1716). Der franz ſiſche Conſul zu Cairo, Lemere, berichtete hingegen in einem an die Pa ſer Akademie gerichteten Briefe (1719), dieſes Salz werde nur aus de Ruß von verbranntem Kameelmiſte, ohne Zuſatz, ſublimirt. Dies beſtä tigten auch die Angaben aller folgenden Reiſenden, und Duhame zeigte noch außerdem 1736, daß der Zuſatz von Kochſalz nicht nöthig ſe indem er ſelbſt aus egyptiſchem Ruß Salmiak ſublimirte.

Leonhard Thurneyſſer meldet in ſeiner Magna alchymia (158 mit ſeiner gewöhnlichen Lügenhaftigkeit, ſchon im Jahre 834 habe ein geſchi ter Bergmann Hans von der Zeit, aus dem Dörfchen Charras in Tyro Salmiak bereitet (auch ſei derſelbe, als geſchickter Chemiker, 361 Jahre alt g worden). Erſt in dem 17. Jahrhundert finden ſich ſicherere Nachrichte welche auf das Beſtehen von Salmiakfabriken in Europa hindeuten. L Lemery ſagt in ſeinem Cours de Chymie (1675): L'artificiel (sel-a moniac) se fait à Venise et en plusieurs autres lieux avec cinq parti d'urine, une partie de sel marin, et demy partie de suye de chem née — — — on en fait sublimer un sel. Boyle ſagt in ſeinen Me moirs for the natural History of human Blood (1684); Though th sal-armoniac that is made in the East, may consist in great part camel's urine, yet, that, which is made in Europe and is commonl sold in our shops, is made of man's urine; doch ſcheint damals in En land noch nicht Salmiak fabrikmäßig dargeſtellt worden zu ſein, denn i einer andern Schrift A new frigorific experiment ſagt Boyle: Sal a moniac might be made much cheaper, if instead of fetching it beyon sea our country-men made it at home; which it may easily be, an I am ready to give you the receipt, which is no great secret. — D älteſte Salmiakfabrik in Großbritanien ſoll die von Dovin und Hutto zu Edinburg 1756 errichtete ſein; die erſte in Deutſchland legten die Ge brüder Gravenhorſt zu Braunſchweig 1759, die erſte in Frankrei Baumé zu Paris um 1770 an.

Salmiak. Conſtitution.

Man bediente ſich des Salmiaks in der Medicin, der Chemie und der (ſeines Nutzens bei dem Verzinnen erwähnt Agricola) lange, ver ſeine chemiſche Conſtitution und etwaigen Beſtandtheile eine An- szuſprechen. Am frühſten findet man etwas Derartiges bei dem Ita- Johann Baptiſta Porta (geboren 1537, geſtorben 1615) in lagia naturalis (1567). Dieſer beobachtete in Europa wohl am as Vorkommen des Salmiaks an Vulcanen, und meinte, wegen des auffſteigenden Schwefelbampfes, das Salz ſei eine Art verdichteten elbampfes. Fumus sulphuris in salem ammoniacum congelatur, ut graeis montibus excerpsimus, et in salem coëgimus, nil ab orien- ferentem, et sic ammoniacus sal, qui hucusque ignotus delituit, regionibus habetur, scilicet sulphuris sal. — — Excerpsimus ra, ex quibus sulphuris fumus exhalabat, in aquam calidam dis- s, et per pendentem liciniam purgavimus; mox aquam in auram lo salem habuimus ascendentem et nil (ut spero) ab ammoniaco m. Richtiger bemerkte Angelus Sala in ſeiner Synopsis apho- um chymiatricorum (1620), daß durch die Vermiſchung von Salz- nd flüchtigem Alkali ein dem Salmiak vollkommen gleiches Salz ent- Analytiſch bewies auch Glauber (1648, vergl. II. Theil, Seite nd 345) die Zuſammenſetzung des Salmiaks; analytiſch und ſynthe- ann auch Tachenius in ſeinem Hippocrates chimicus (1666). : kannte die Beſtandtheile dieſes Salzes gleichfalls; in ſeinem Tractat nicarum rerum qualitatibus (1671) gab er Salzſäure und flüch- kali dafür an, und ſchon in ſeinem Chemista scepticus (1661) zeigte j dieſe Beſtandtheile in dem Salmiak noch unzerſtört enthalten ſind, an daraus ſehen könne, daß ſich durch Deſtillation dieſes Salzes mit s flüchtige Alkali wieder hervorbringen laſſe. So war die qualitative nenſetzung des Salmiaks erkannt; aber über die quantitative hatte man hr unrichtige Meinungen, die dadurch hervorgebracht wurden, daß

Salmiak. Bereitung.

Salmiak in den Ländern, von wo er nach Europa gebracht
werde, herrſchte Ungewißheit; die meiſten Chemiker im
Jahrhunderts glaubten noch, Urin und Salz werden ve
wandt, und Ruß werde nur als Reinigungsmittel zu
den erſteren Körper, außer Ruß, zur Verfertigung d
nöthig ſeien, verſicherte auch der Jeſuit Sicard, d
die egyptiſche Salmiakfabrikation genauer beſch
ſiſche Conſul zu Cairo, Lemere, berichtete hi
ſer Akademie gerichteten Briefe (1719), di
Ruß von verbranntem Kameelmiſte, ohn
tigten auch die Angaben aller folgend
zeigte noch außerdem 1736, daß der
indem er ſelbſt aus egyptiſchem Ruß

Leonhard Thurneyſſer
mit ſeiner gewöhnlichen Lügenhafti
ter Bergmann Hans von der
Salmiak bereitet (auch ſei derſe
worden). Erſt in dem 17
welche auf das Beſtehen
Lemery ſagt in ſeinen
moniac) se fait à Ve
d'urine, une parti
née — — — o
moirs for the
sal-armoniac
camel's urin
sold in ou
land nod
einer an
monia
sea
l a
ält

Salmiak. Conſtitution.

Man bediente ſich des Salmiaks in der Medicin, der Chemie und der Technik (ſeines Nutzens bei dem Verzinnen erwähnt Agricola) lange, ohne über ſeine chemiſche Conſtitution und etwaigen Beſtandtheile eine Anſicht auszuſprechen. Am frühſten findet man etwas Derartiges bei dem Italiener Johann Baptiſta Porta (geboren 1537, geſtorben 1615) in ſeiner Magia naturalis (1567). Dieſer beobachtete in Europa wohl am erſten das Vorkommen des Salmiaks an Vulcanen, und meinte, wegen des zugleich aufſteigenden Schwefeldampfes, das Salz ſei eine Art verdichteten Schwefeldampfes. Fumus sulphuris in salem ammoniacum congelatur, ut in Phlegraeis montibus excerpsimus, et in salem coëgimus, nil ab orientali differentem, et sic ammoniacus sal, qui hucusque ignotus delituit, nostris regionibus habetur, scilicet sulphuris sal. — — Excerpsimus enim ora, ex quibus sulphuris fumus exhalabat, in aquam calidam dissolvimus, et per pendentem liciniam purgavimus; mox aquam in auram solvendo salem habuimus ascendentem et nil (ut spero) ab ammoniaco diversum. Richtiger bemerkte Angelus Sala in ſeiner Synopsis aphorismorum chymiatricorum (1620), daß durch die Vermiſchung von Salzſäure und flüchtigem Alkali ein dem Salmiak vollkommen gleiches Salz entſtehe. Analytiſch bewies auch Glauber (1648, vergl. II. Theil, Seite 293 und 345) die Zuſammenſetzung des Salmiaks; analytiſch und ſynthetiſch dann auch Tachenius in ſeinem Hippocrates chimicus (1666). Boyle kannte die Beſtandtheile dieſes Salzes gleichfalls; in ſeinem Tractat de cosmicarum rerum qualitatibus (1671) gab er Salzſäure und flüchtiges Alkali dafür an, und ſchon in ſeinem Chemista scepticus (1661) zeigte er, daß dieſe Beſtandtheile in dem Salmiak noch unzerſtört enthalten ſind, was man daraus ſehen könne, daß ſich durch Deſtillation dieſes Salzes mit Kali das flüchtige Alkali wieder hervorbringen laſſe. So war die qualitative Zuſammenſetzung des Salmiaks erkannt; aber über die quantitative hatte man noch ſehr unrichtige Meinungen, die dadurch hervorgebracht wurden, daß man keinen Unterſchied zwiſchen ätzendem und mildem flüchtigen Laugenſalze machte. So berichtete C. J. Geoffroy der Pariſer Akademie 1720, er habe aus Einem Pfund Salmiak 13 Unzen 5 Quentchen flüchtiges Alkali erhalten; doch glaube er noch etwas verloren zu haben, und der Salmiak beſtehe wahrſcheinlich im Pfunde aus 15 Unzen flüchtiges Laugenſalz auf 1 Unze Säure. Erſt gegen das Ende des 18. Jahrhunderts, wo die quantitative Analyſe an der Stöchiometrie einen Anhaltspunkt

fand, lernte man das Zuſammenſetzungsverhältniß des Salmiaks genau kennen.

Ammoniak. Von dem Salmiak hauptſächlich ging die Bereitung und das Studium des Ammoniaks aus; doch ſind die früheſten Verſuche mit dieſem Alkali an ſolchem angeſtellt worden, das in anderer Weiſe dargeſtellt war. Wir wollen jetzt die Geſchichte dieſes Körpers zuſammenhängend betrachten.

Kennenlernen u. Darſtellung des ätzenden Alkali's. Während faſt des ganzen Zeitraumes, durch welchen hindurch wir die Erkenntniß des Ammoniaks zu verfolgen haben, wird das ätzende flüchtige Laugenſalz von dem milden nicht unterſchieden. Das letztere ſcheint am erſten dargeſtellt worden zu ſein; am früheſten, ſo viel ich weiß, im 13. Jahrhundert. Ich kenne aus den Schriften der Araber keine Stelle, welche auf die Kenntniß des kohlenſauren oder ätzenden Ammoniaks ſchließen laſſen könnte. Geber's Testamentum handelt zwar de salibus animalium, piscium volatilium, vegetabilium et aliorum, und man könnte hiernach verſucht ſein, zu glauben, er habe auch das flüchtige Laugenſalz bemerken müſſen, da er alle Salze durch Verbrennung, und zum Theil in geſchloſſenen Gefäßen, darſtellen läßt, allein er berückſichtigt nur das Auflösliche in der Aſche, nur das fixe Salz. Ex omnibus rebus, beginnt jene Schrift, etiam ex animalibus, piscibus et volatilibus, potest fieri sal, ipsis combustis et in cinerem redactis, fixum; eo modo, quo fit sal de cineribus lignorum vel de calce lapidis. Auch hat das thieriſche Salz des Geber nicht die Eigenſchaften des flüchtigen Alkali's, ſondern ſehr wunderbare z. B. scias, quod Sal totius talpae combustae congelat Mercurium et Venerem convertit in Solem, et Martem in Lunam. — Die erſte unzweifelhafte Erwähnung des fraglichen Körpers findet man bei Raymund Lull im 13. Jahrhundert; in ſeinen Experimentis lehrt ihn dieſer mit vieler Feierlichkeit aus gefaultem Harne darſtellen. Accipe in nomine Domini urinam puerorum, qui ab octavo anno in duodecimum usque non evadant; quam urinam ex ipsis pueris mane ex lecto surgentibus collige, cujus magnam quantitatem te habere oportet, quae vase vitreo putrefacienda est quam optime. Der gefaulte Harn wird dann deſtillirt, und dieſe Operation mit dem zuerſt Uebergehenden mehrmals wiederholt, wobei ſtets alle Fugen des Deſtillationsapparats gut verklebt ſein ſollen. Zuletzt ſublimirt ein Salz, worauf bei der Wahl der Deſtillirgeräthſchaften Rückſicht genommen werden muß. Hoc tamen adverte, fili, ut rostrum

alembici sit amplum et patens, ne sal ex cucurbita emergens ac sublimans obstruat os rostri ipsius alembici, cum in recipientem emanabit; quod si fieret, rumperentur vasa, ut antea quoque nobis accidit. Lull bemerkte die große Flüchtigkeit dieſes Salzes: Salem transactum cum cautela evacuabis, ac vase vitreo servabis quam optime occlusum, quod sal erit volatile; auch ſcheint er ſeine Einwirkung auf den Geruchsſinn erprobt zu haben, denn er warnt: Cave tibi a fumis, cum vas aperueris; sunt enim potentissimi. Bekanntwerden Darſtellung flüchtigen Al

Das ſo gewonnene flüchtige Alkali wurde von den Alchemiſten vielfach angewandt; Johann von Rocquetaillade (in der Mitte des 14. Jahrhunderts) ſpricht in ſeinem Liber lucis von einer Subſtanz, welche aus thieriſchen Subſtanzen in verſchloſſenen Gefäßen durch Feuer bereitet werden und zur Niederſchlagung metalliſcher Subſtanzen dienen ſoll (vgl. Theil II., Seite 228); es ſcheint dieſes flüchtiges Laugenſalz geweſen zu ſein, allein die Angaben ſind zu unbeſtimmt, als daß ſie einer genauern Mittheilung werth wären. Iſaac Hollandus kannte den Harngeiſt, und beſchrieb ihn in ſeinem Tractat de spiritu urinae. Eine weſentliche Verbeſſerung in der Bereitung des flüchtigen Alkali's gab Baſilius Valentinus im 15. Jahrhundert an, indem er es aus Salmiak darſtellen lehrte. Baſilius meint, der spiritus salis urinae entſtehe in dem Menſchen aus Wein, welcher in dem Körper zu Harn werde, der ſolchen spiritus halte; in einem Anhange zu ſeinen »Schlußreden« — deſſen Aechtheit zwar beſtritten wird, jedoch wahrſcheinlich iſt, — ſagt er nun: »der spiritus salis urinae nimmt langes Weſen zu bereiten; dieſer Proceß iſt aber was leichter und näher aus dem Salz von Armenia, denn daſelbſt der beſte Wein getrunken und des Menſchen Blut dazu genommen wird. Nun nimm ſaubern ſchönen Armeniſchen Salarmoniac ohne alles Sublimiren, thue ihn in einen Kolben, gieße ein Oleum tartari« (kohlenſaures Kali) »darauf, daß es wie ein Muß oder Brei werde, vermachs bald, dafür thue auch eine große Vorlag, ſo legt ſich alsbald der Spiritus salis urinae im Helm an kryſtalliſch.« Dieſe Bereitung des flüchtigen Alkali's aus Salmiak ſcheint lange Zeit wenig bekannt geworden zu ſein; Angelus Sala (vgl. S. 241) zeigte, daß in dem Salmiak flüchtiges Harnſalz enthalten iſt, ohne es aus dem erſtern wieder darzuſtellen; er zuerſt machte indeß darauf aufmerkſam, daß der Harngeiſt die Säuren ſättigt. Auch van Helmont redet nur von dem flüchtigen Salze aus Harn oder Blut oder anderen thieriſchen Stoffen, und

...werden u. ...tellung des ...n Alkali's.

glaubte zudem einen Unterschied hinsichtlich der medicinischen Wirkung zu finden, je nachdem das Laugensalz aus der einen oder der andern dieser Substanzen bereitet sei. Glauber betrachtete dagegen in seinen Furnis novis philosophicis (1648) den Spiritus aus dem Urin als identisch mit dem aus Salmiak, zog aber die Bereitung aus dem letztern, der Kürze wegen, vor (vgl. Theil II. Seite 293 und 345); auch Tachenius behauptete in seinem Hippocrates chimicus (1666), das flüchtige Laugensalz sei gleich, woher es auch gewonnen werde, und empfahl als das reinste das aus Salmiak mit kohlensaurem Kali bereitete. — Der Darstellung aus Blut oder Urin mit einem Zusatze von Potasche gedenkt Mayow in seinem Tractat de respiratione (1669). Boyle bereitete es aus verschiedenen thierischen Stoffen, welche er mit oder ohne Zusatz von Potasche oder Kalk destillirte; auch aus Salmiak.

Diese Angaben darüber, wie man das kohlensaure Ammoniak darstellen lernte, sind hinreichend. Doch erhielt sich noch längere Zeit die Ansicht, daß das aus verschiedenen Substanzen gewonnene flüchtige Alkali sehr verschiedene medicinische Eigenschaften habe. So verkaufte man gegen das Ende des 17. Jahrhunderts englische Tropfen um theures Geld, welche aus flüchtigem Alkali und einem ätherischen Oele bestanden. Der Engländer Listet theilte darüber 1700 mit, das erstere werde aus Seide destillirt, der Franzose Biet gab aber 1713 an, man erhalte es, indem man fünf Pfunde Hirnschädel eines gehängten oder sonst unnatürlich gestorbenen Menschen mit je zwei Pfund getrockneter Vipern, Hirschhorn und Elfenbein destillire. Als die Zeit, von wo an richtigere Ansichten über diesen Gegenstand allgemeiner wurden, kann man 1758 setzen, wo Robert Dossie in seiner Schrift »the Laboratory laid open« nachdrücklich behauptete, alle thierischen Theile geben ein gleich gutes flüchtiges Salz.

...nnungen.

Was die Benennungen des flüchtigen Laugensalzes angeht, so heißt es im 13. Jahrhundert bei Raymund Lull Mercurius oder spiritus animalis, im 14. bei Isaac Hollandus spiritus urinae, im 15. bei Basilius Valentinus Uringeist oder spiritus salis urinae. Auch in dem 16. Jahrhundert wird der letztere Name meist gebraucht; noch im 17. bedient sich van Helmont der Bezeichnungen spiritus salis lotii oder cruoris. Glauber sagt spiritus urinae, aber auch spiritus volatilis salis armoniaci. Der letztere Name wurde bald in Alcali volatile salis ammoniaci verwandelt, und dann von Bergman (1782) und den französischen Antiphlogistikern zu Ammoniacum abgekürzt.

Eine Erwähnung des Aetzammoniaks vor dem 17. Jahrhundert iſt Ammoniak.
nicht bekannt. Baſilius Valentinus behandelte zwar Kalk mit
Salmiak, ſagt aber nichts von dem aufſteigenden Dunſte. Boyle beſchreibt
in ſeiner Natural history of human blood (1684) mehrere Darſtellungen
des flüchtigen Laugenſalzes aus thieriſchen Stoffen bei Zuſatz von Kalk;
bemerkte einen Unterſchied zwiſchen der ſo ſich ergebenden Subſtanz und
der ohne Zuſatz von Kalk oder durch Beifügung von Potaſche erhaltenen,
was die Gerinnung mit Weingeiſt angeht, ohne indeß zu einem andern
Schluſſe zu kommen, als daß das flüchtige Laugenſalz manchmal mit Wein-
geiſt gerinne, manchmal nicht. Dieſes Gerinnen hatte Raymund Lull
auch wahrgenommen; er ſagt in der vorhin (Seite 242) angeführten
Schrift: Hic etiam spiritus (animalis) habet proprietatem congelandi
spiritus vegetabiles vel aquam vitae perfecte rectificatam. Nam eam
in salem convertit, qui plurimas proprietates et virtutes excellentissi-
mas habet. Nachher beſchrieb es wieder van Helmont in ſeiner Ab-
handlung de lithiasi: miscui spiritum urinae, aquae vitae deflegma-
tae, atque in momento ambo simul in offam albam coagulata sunt.
Van Helmont betrachtete dieſe Gerinnung als einen ſehr wichtigen An-
haltspunkt zur Erklärung, wie die Harnſteine entſtehen; von ihm hat das
bei niederfallende Salz den Namen Offa Helmontii.

Boyle fand alſo, daß nicht jedes flüchtige Laugenſalz dieſe Gerinnung
gibt, auch daß nicht jedes mit Säuren aufbraust; doch unterſchied er flüch-
tiges Laugenſalz von dieſen Eigenſchaften nicht von anderem. Ebenſo wer-
den in N. Lemery's Cours de Chymie (1675) die Producte von der
Deſtillation des Salmiaks mit Aetzkalk oder mit Potaſche nicht unterſchieden.
Zuerſt machte auf das kauſtiſche Ammoniak Kunkel in ſeinem Laborato-
rium chymicum (1716 gedruckt) in der Art aufmerkſam, daß er es mit
der Aetzlauge verglich und auf einen Gegenſatz zu dem milden Alkali hin-
wies. Nachher verbindet ſich das Studium des kauſtiſchen Ammoniaks mit
dem der kauſtiſchen Alkalien überhaupt, worüber wir bereits oben (Seite
7 ff.) berichtet haben, und mit der Unterſuchung des Ammoniakgaſes.

Ehe wir die Darſtellung des letztern Körpers und die Anſichten über
die Conſtitution betrachten, wollen wir hier noch Einiges über die Reactio-
nen der Ammoniakflüſſigkeit anführen.

Lange Zeit wurde das flüchtige Laugenſalz hinſichtlich ſeiner Reactionen Reactionen.
von dem fixen nicht unterſchieden; daß beide den Queckſilberſublimat mit

Anwendung u. Darſtellung des flüchtigen Alkali's.

glaubte zudem einen Unterſchied hinſichtlich der mediciniſchen Wirkung zu finden, je nachdem das Laugenſalz aus der einen oder der andern dieſer Subſtanzen bereitet ſei. Glauber betrachtete dagegen in ſeinen Furnis novis philosophicis (1648) den Spiritus aus dem Urin als identiſch mit dem aus Salmiak, zog aber die Bereitung aus dem letztern, der Kürze wegen, vor (vgl. Theil II. Seite 293 und 345); auch Tachenius behauptete in ſeinem Hippocrates chimicus (1666), das flüchtige Laugenſalz ſei gleich, woher es auch gewonnen werde, und empfahl als das reinſte das aus Salmiak mit kohlenſaurem Kali bereitete. — Der Darſtellung aus Blut oder Urin mit einem Zuſatze von Potaſche gedenkt Mayow in ſeinem Tractat de respiratione (1669). Boyle bereitete es aus verſchiedenen thieriſchen Stoffen, welche er mit oder ohne Zuſatz von Potaſche oder Kalk deſtillirte; auch aus Salmiak.

Dieſe Angaben darüber, wie man das kohlenſaure Ammoniak darſtellen lernte, ſind hinreichend. Doch erhielt ſich noch längere Zeit die Anſicht, daß das aus verſchiedenen Subſtanzen gewonnene flüchtige Alkali ſehr verſchiedene mediciniſche Eigenſchaften habe. So verkaufte man gegen das Ende des 17. Jahrhunderts engliſche Tropfen um theures Geld, welche aus flüchtigem Alkali und einem ätheriſchen Oele beſtanden. Der Engländer Liſter theilte darüber 1700 mit, das erſtere werde aus Seide deſtillirt, der Franzoſe Biet gab aber 1713 an, man erhalte es, indem man fünf Pfunde Hirnſchädel eines gehängten oder ſonſt unnatürlich geſtorbenen Menſchen mit je zwei Pfund getrockneter Vipern, Hirſchhorn und Elfenbein deſtillire. Als die Zeit, von wo an richtigere Anſichten über dieſen Gegenſtand allgemeiner wurden, kann man 1758 ſetzen, wo Robert Doſſie in ſeiner Schrift »the Laboratory laid open« nachdrücklich behauptete, alle thieriſchen Theile geben ein gleich gutes flüchtiges Salz.

Benennungen.

Was die Benennungen des flüchtigen Laugenſalzes angeht, ſo heißt es im 13. Jahrhundert bei Raymund Lull Mercurius oder spiritus animalis, im 14. bei Iſaac Hollandus spiritus urinae, im 15. bei Baſilius Valentinus Uringeiſt oder spiritus salis urinae. Auch in dem 16. Jahrhundert wird der letztere Name meiſt gebraucht; noch im 17. bedient ſich van Helmont der Bezeichnungen spiritus salis lotii oder cruoris. Glauber ſagt spiritus urinae, aber auch spiritus volatilis salis armoniaci. Der letztere Name wurde bald in Alcali volatile salis ammoniaci verwandelt, und dann von Bergman (1782) und den franzöſiſchen Antiphlogiſtikern zu Ammoniacum abgekürzt.

Ammoniak.

Eine Erwähnung des Aetzammoniaks vor dem 17. Jahrhundert iſt mir nicht bekannt. Baſilius Valentinus behandelte zwar Kalk mit Salmiak, ſagt aber nichts von dem aufſteigenden Dunſte. Boyle beſchreibt in ſeiner Natural history of human blood (1684) mehrere Darſtellungen des flüchtigen Laugenſalzes aus thieriſchen Stoffen bei Zuſatz von Kalk; er bemerkte einen Unterſchied zwiſchen der ſo ſich ergebenden Subſtanz und der ohne Zuſatz von Kalk oder durch Beifügung von Potaſche erhaltenen, was die Gerinnung mit Weingeiſt angeht, ohne indeß zu einem andern Schluſſe zu kommen, als daß das flüchtige Laugenſalz manchmal mit Weingeiſt gerinne, manchmal nicht. Dieſes Gerinnen hatte Raymund Lull zuerſt wahrgenommen; er ſagt in der vorhin (Seite 242) angeführten Schrift: Hic etiam spiritus (animalis) habet proprietatem congelandi spiritus vegetabiles vel aquam vitae perfecte rectificatam. Nam eam in salem convertit, qui plurimas proprietates et virtutes excellentissimas habet. Nachher beſchrieb es wieder van Helmont in ſeiner Abhandlung de lithiasi: miscui spiritum urinae, aquae vitae deflegmatae, atque in momento ambo simul in offam albam coagulata sunt. Van Helmont betrachtete dieſe Gerinnung als einen ſehr wichtigen Anhaltspunkt zur Erklärung, wie die Harnſteine entſtehen; von ihm hat das dabei niederfallende Salz den Namen Offa Helmontii.

Boyle fand alſo, daß nicht jedes flüchtige Laugenſalz dieſe Gerinnung zeigt, auch daß nicht jedes mit Säuren aufbraust; doch unterſchied er flüchtiges Laugenſalz von dieſen Eigenſchaften nicht von anderem. Ebenſo werden in N. Lemery's Cours de Chymie (1675) die Producte von der Deſtillation des Salmiaks mit Aetzkalk oder mit Potaſche nicht unterſchieden. Zuerſt machte auf das kauſtiſche Ammoniak Kunkel in ſeinem Laboratorium chymicum (1716 gedruckt) in der Art aufmerkſam, daß er es mit der Aetzlauge verglich und auf einen Gegenſatz zu dem milden Alkali hinwies. Nachher verbindet ſich das Studium des kauſtiſchen Ammoniaks mit dem der kauſtiſchen Alkalien überhaupt, worüber wir bereits oben (Seite 27 ff.) berichtet haben, und mit der Unterſuchung des Ammoniakgaſes.

Ehe wir die Darſtellung des letztern Körpers und die Anſichten über ſeine Conſtitution betrachten, wollen wir hier noch Einiges über die Reactionen der Ammoniakflüſſigkeit anführen.

Reactionen.

Lange Zeit wurde das flüchtige Laugenſalz hinſichtlich ſeiner Reactionen von dem fixen nicht unterſchieden; daß beide den Queckſilberſublimat mit

Ammoniak. Constitution.

Scheele sprach 1777 in seiner Abhandlung von Luft und Feuer die Ansicht aus, das flüchtige Alkali bestehe aus Stickstoff und Phlogiston, wie er durch die Untersuchung des Knallgoldes gefunden zu haben glaubte, wo die Explosion auf der Verbindung des Phlogistons aus dem flüchtigen Alkali mit dem Sauerstoff der Wärme und auf dem Freiwerden des Stickgases beruhe. So viel ging mit Sicherheit aus Scheele's Versuchen hervor, daß Stickgas in dem Ammoniak enthalten ist; daß Phlogiston in großer Menge im Wasserstoffgas enthalten sei, glaubte er zwar, allein er hielt beide doch nicht für identische Körper. Die wahre Zusammensetzung des flüchtigen Alkali's wies Berthollet 1785, indem er die von Priestley gemachte Entdeckung weiter verfolgte. Er zeigte, daß die von diesem beobachtete Volumsvergrößerung durch Elektricität auf einer Zerlegung des Ammoniakgases in seine Bestandtheile beruht; er bestimmte diese qualitativ und quantitativ, und glaubte in dem zersetzten Gasgemenge 0,725 Volumtheile Wasserstoff auf 0,275 Stickstoff (richtig 0,75 auf 0,25), oder 0,193 Gewichtstheile Wasserstoff auf 0,807 Stickstoff (richtig 0,177 auf 0,823) zu finden. Diese Entdeckung wurde bestätigt und die Zahlenresultate verbessert in England durch Austin (1788), H. Davy (1800) und W. Henry (1809), in Frankreich durch Amédée Berthollet (1808).

Die Arbeiten der letzteren beiden Gelehrten hatten ein besonderes Interesse, weil zu der Zeit, wo sie angestellt wurden, die bisher nicht in Zweifel gezogenen Ansichten über die Zusammensetzung des Ammoniaks plötzlich bestritten wurden. Der ältere Berthollet hatte ebenso wenig, wie die zunächst nach ihm das Ammoniak untersuchenden Chemiker, Sauerstoff in seiner Zusammensetzung gefunden; H. Davy aber, welcher gegen das Ende des Jahrs 1807 den Sauerstoffgehalt der fixen Alkalien entdeckte, kündigte damals zugleich an, das Ammoniakgas enthalte gleichfalls Sauerstoff. Zu diesem Schlusse kam er durch Versuche, wonach Eisen in Ammoniakgas erhitzt sich oxydire und Kohlensäure bilde. Amédée Berthollet widerlegte dies im Frühjahre 1808 (ebenso Henry 1809). Da entdeckte Seebeck *)

*) Thomas Johann Seebeck war zu Reval 1770 geboren. Er studirte Medicin zu Berlin und Göttingen, privatisirte seit 1795 zu Baireuth, seit 1802 zu Jena und seit 1812 zu Nürnberg, und folgte 1818 einem Rufe als Akademiker nach Berlin, wo er 1831 starb. Seine hauptsächlichsten Arbeiten waren der Physik zugewandt, wo er namentlich für die Optik wichtige Erfahrungen gemacht und die Thermoelektricität 1821 entdeckt hat.

Ammoniak. Conſtitution.

in Jena (im Anfange des Jahres 1808), daß ein Ammoniakſalz, und gleichzeitig Berzelius und Pontin in Stockholm (im Mai), daß wäſſeriges Ammoniak mit Queckſilber in Berührung unter dem Einfluſſe der galvaniſchen Elektricität ein eigenthümliches Amalgam bildet. Auf die Mittheilung hin, welche Berzelius hiervon an H. Davy machte, wiederholte dieſer den Verſuch, und ſtellte aus Ammoniakſalzen mittelſt des Galvanismus und zuerſt mittelſt Kaliums Amalgam dar (Juni 1808). Berzelius und Davy ſchloſſen, daß das Ammoniak, wie die anderen Alkalien, hierbei reducirt werde, und alſo Sauerſtoff enthalte; Davy hauptſächlich auch deßhalb, weil das neue Metall im Amalgam Sauerſtoff abſorbire, wenn es ſich in Ammoniak verwandle; er erhielt zwar bei der Deſtillation des Amalgams bei Abſchluß der Luft ſtets Ammoniak und Waſſerſtoff, was er aber davon ableitete, daß eine geringe Menge Feuchtigkeit in dem Apparat hierbei zerſetzt werde. Gay-Luſſac und Thénard wiederholten (Septemb. 1809) gleichfalls dieſe Verſuche, und ſprachen ſich beſtimmt dafür aus, daß die Metalliſirung des Ammoniaks nicht auf einer Desoxydation, ſondern auf einer Verbindung mit Waſſerſtoff beruhe. Es iſt intereſſant, wie richtige Wahrnehmungen auf beiden Seiten zu unrichtigen Schlüſſen verleiten. Davy hatte richtig erkannt, daß das Kali durch Reduction zu einem amalgamirbaren Metalle wird, und trug dieſe Anſicht auch auf das Ammoniak über. Gay-Luſſac und Thénard erkannten, daß das Ammoniak bei der Amalgambildung Waſſerſtoff aufnimmt, und ſahen hierin eine Stütze für die Anſicht, auch das Kali verbinde ſich bei der Metalliſirung mit Waſſerſtoff. — Gegen Gay-Luſſac's und Thénard's Anſichten über das Ammonium-Amalgam replicirten Davy und Berzelius; Letzterer berief ſich hauptſächlich auf die Analogie des Ammoniaks mit Kali und Natron und ſchrieb gleichfalls die Waſſerſtoffentwicklung bei der Zerſetzung des Amalgams der Zerlegung von Waſſer zu.

Mehrere Aufſätze über dieſen Gegenſtand wurden von den verſchiedenen Seiten gewechſelt, ohne daß ſogleich eine Vereinigung erfolgt wäre. Begnügen wir uns hier, die hauptſächlichſten der Anſichten kurz anzugeben, welche Berzelius und Davy über die Natur des Ammoniaks damals aufſtellten. H. Davy äußerte ſchon 1809, möglicher Weiſe könne der Waſſerſtoff das erſte, das Ammoniak das zweite und der Stickſtoff das dritte Oxyd deſſelben Metalls ſein. Berzelius ſtellte 1810 die Anſicht auf, daß in dem Ammoniak gegen 50 Procent Sauerſtoff enthalten ſein müßten, wobei er ſich

auf das damals entdeckte Geſetz über das conſtante Verhältniß des Sauer- Ammonia Conſtitution
ſtoffs der Säure zu dem der Baſis in neutralen Salzen ſtützte. Und da die Analyſe das Ammoniak nur in Stickgas und Waſſerſtoffgas zerlegt, ſo nahm er an, in dieſen ſei Sauerſtoffgas enthalten; 100 Gewichtstheile eines gewiſſen metalliſchen Körpers, des Ammoniums, ſollten mit 11,035 Gewichtstheilen Sauerſtoff den Waſſerſtoff, mit der 8fachen Menge das Ammoniak, mit der 12fachen Menge den Stickſtoff, mit der 24fachen Menge das Stickoxydul u. ſ. f. bilden. Später ſchrieb Berzelius, die chemiſche Einfachheit des Waſſerſtoffs zugeſtehend, dem Ammoniak in der Art einen Sauerſtoffgehalt zu, daß er den Stickſtoff als ein Oxyd eines hypothetiſchen Körpers, des Nitricums, betrachtete. Hiernach beſtände der Stickſtoff aus gleichen Aequivalenten Nitricum und Sauerſtoff, und das Ammoniak, in welchem die Elemente des Stickſtoffs mit Waſſerſtoff vereinigt ſind, enthielte alſo Sauerſtoff in demſelben Verhältniß, wie die anderen Baſen. Dieſe Hypotheſe legte Berzelius namentlich noch 1819 in ſeiner Berechnung der chemiſchen Proportionen der Ammoniakverbindungen zu Grunde, gab indeß zuletzt, noch um 1820, der inzwiſchen zur herrſchenden gewordenen Anſicht bei, wonach der Stickſtoff einfach und das Ammoniak alſo ſauerſtofffrei iſt, und ſuchte nun die Analogie des Ammoniaks mit den anderen Alkalien auf die Grundlage hin durchzuführen, daß in den Verbindungen des letztern mit Sauerſtoffſäuren ſtets Waſſer enthalten ſei, was er ſo erklärte, daß das Ammoniak mit dem Waſſerſtoff des Waſſers eine metallähnliche Verbindung bilde, die durch den Sauerſtoff des Waſſers zu einem Oxyd werde.

Dieſe Erklärung iſt bekannt, ebenſo daß die metallähnliche Verbindung des Ammoniaks mit dem Waſſerſtoff jetzt als Ammonium bezeichnet wird. Hier iſt nur noch zu erwähnen, daß jene Erklärung ſchon vorher angedeutet, und daß der Name Ammonium früher in ganz anderem Sinne gebraucht wurde, indem man zwar ſtets darunter den im Ammoniumamalgame mit Queckſilber verbundenen Körper verſtand, aber dem Worte den Begriff ſehr verſchiedenartiger Zuſammenſetzungen unterlegte. Aus dem Vorhergehenden geht ſchon hervor, daß Ammonium 1808 bei Davy desoxydirtes Ammoniak bedeutete, und ebenſo bei Berzelius 1810 und in den zunächſt folgenden Jahren, wie denn in ſeiner erſten Abhandlung über die chemiſche Nomenclatur das Ammonium als Radical des Waſſerſtoffs und des Stickſtoffs genannt wird. — Die Idee, daß das Ammoniak mit Waſſer verbun-

mmoniak. den als das Oxyd eines metallähnlichen Körpers zu betrachten ſei, ſt
nſtitution. Ampère 1816 auf; er meinte richtig, das Ammoniak ſei den anderen
kalien vergleichbar, wenn ſich 1 Volum des erſteren Gaſes mit ½ Vo
Waſſerdampf (1 Aequivalent Ammoniak mit 1 Aequivalent Waſſer) v
nigt habe. Hiergegen ſchien zu ſtreiten, daß Mitſcherlich 1820 an
1 Aequivalent Kali werde in iſomorphen Salzen durch 1 Aequivalent
moniak vertreten, wenn dieſes mit 2 Aequivalenten Waſſer verbunden
was ſich indeß bald berichtigte.

tterſaures u. Die neueren Anſichten über die Conſtitution des Ammoniaks, eb
felſaures Am- die der Gegenwart ganz angehörigen Unterſuchungen über die ſogenann
moniak. waſſerfreien Ammoniakſalze, können hier nicht beſprochen werden. Hinſich
der anderen Ammoniakſalze erwähne ich hier noch kurz des ſchwefelſau
und ſalpeterſauren Ammoniaks; das erſtere finde ich zuerſt von Libav
gekannt; in ſeiner Alchymia (1595) meint dieſer, (unreines) Vitriolöl
bei dem Abdampfen Kryſtalle, und ſetzt hinzu: Compendiosior ratio
per spiritum urinae. Hic enim affusus oleo vitrioli, id figit in c
stallos vel etiam pulverem, instar alcali. Nachher beſchrieb wieder di
Salz, und zuerſt das ſalpeterſaure Ammoniak, Glauber (in ſeiner Ph
macopoea spagyrica, 1667, und den Nachträgen dazu). Von ihm
das erſtere Salz noch lange Sal ammoniacum secretum Glauberi;
letztere wurde als Nitrum flammans bezeichnet. Glauber bereitete
Salze durch Vermiſchung der Säuren mit flüchtigem Alkali. Das ſch
felſaure Salz wurde gegen das Ende des 17. Jahrhunderts zu einem
gebrauchten Arzneimittel, und man gab damals noch andere Bereitungs
ſen dafür an, ſo z. B. ſchwefelſaure Metallſalze durch Ammoniak zu
ſetzen und die Flüſſigkeit abzudampfen, welche Vorſchrift ſich bald
Glauber's Entdeckung des Salzes in mehreren Arzneibüchern findet.

Schwefelam- Die verſchiedenen Verbindungen von Schwefel mit Ammonium ſind
monium. ſeit Kurzem bekannt; ich will hier nur die Angaben aus älterer Zeit
ſammenſtellen, welche auf die Darſtellung und Eigenſchaften hierher geh
ger Präparate gehen. Die Bereitung ſolcher Verbindungen läßt ſich bi
das 15. Jahrhundert zurück verfolgen. Baſilius Valentinus ſp
bereits mehrmals von der Deſtillation des Schwefels mit Kalk und
miak. In der »Wiederholung des großen Steins der uralten Weiſ
ſagt er: »Ein blutroth Oel wird aus Spießglas, lebendigem Kalk, Sa
moniaco und gemeinem Schwefel gemacht«, und in den Schlußred

ium chymicum (erſchien zuerſt 1608) erwähnt; er nannte das
de Product oleum sulphuris, von Anderen wurde es nach ihm
fumans sulphuratus oder spiritus sulphuris volatilis Beguini
. Dieſes Schwefelpräparat kannten auch van Helmont und
; der Letztere erwähnt in ſeinen Experiments and Considerations
g colours (1663) der Dämpfe, welche daſſelbe ausſtößt, und welche
nd Silberlöſungen ſchwärzen. — Boyle bezeichnete dieſen Körper
volatile tincture of sulphur; von den ſpäteren Chemikern wurde
nach Boyle auch spiritus fumans Boylei genannt. Fr. Hoff-
wandte das Präparat häufiger arzneilich an; von ihm trug es auch
men (beſonders wenn es mit Weingeiſt verſetzt war) tinctura sul-
volatilis Fr. Hoffmanni. Hoffmann wußte auch (Observa-
physico-chymicarum L. III, 1722), daß es mit Queckſilber auf
Wege Zinnober bildet.

er Auflöſung der Schwefelblumen in ſtarkem Aetzammoniak erwähnt
have in ſeinen Elementis chemiae (1732). Wegen der Aehnlich-
Wirkungen, welche dieſes Präparat und die gemeine Schwefelleber
tallöſungen äußern, wurde erſteres in dem vorigen Jahrhundert ge-
als flüchtige Schwefelleber bezeichnet. Reiner ſtellte daſſelbe
Verbindung des Schwefelwaſſerſtoffs mit Ammoniak zuerſt Kirwan
86). Eine Vergleichung der ſo entſtandenen Verbindung mit der
r ältern Methode bereiteten und genauere Verſuche über die Wirkung
ern auf Metallſolutionen ſtellte Berthollet 1796 an.

Waſſer; Waſſerſtoff.

Einleitung.

Quum inter omnia corpora, quae homines quotidie conspicia aqua communissima habeatur omnium, eaque sensibus assiduo plorari, atque ad pleraque opera adhiberi oleat, evenit, ut puta rit unusquisque, se ejus naturam penitus perspexisse. Illi v qui sollicita cum cura ingenium illius intelligere sategerunt, vix venere ullam rem, in rebus naturalibus, quae difficilius cognosc So leitete Boerhave 1732 die Betrachtung des Waſſers in ſeinen mentis chemiae ein, an der Genauigkeit der damaligen, über tau Jahre bereits als richtig anerkannten, Meinungen über das Waſſer f felnd. Und in der That hat die Chemie keinen andern Körper aufz ſen, hinſichtlich deſſen die Anſichten gleich lange Zeit hindurch ganz m ſtritten waren, und doch plötzlich als irrig erkannt wurden.

Als Element galt das Waſſer ſeit den älteſten Zeiten bis vor wen Jahren; kaum vierzig Jahre ſind es, daß man noch die chemiſche Ein heit des Waſſers zu vertheidigen ſuchte. In der moſaiſchen Schöpf geſchichte wird des Waſſers als einer der erſten Stoffe, die geſchaffen w den, erwähnt; bei den Indiern und Aegyptern wird in früheſter Zeit reits das Waſſer als der Grundſtoff aller oder der meiſten anderen Kö angeſehen; bei den Griechen vertheidigte Thales (um 600 vor Chr.) Anſicht, das Waſſer ſei das einzige wahre Element, nur aus ihm hab ſich alle anderen Körper gebildet, die Pflanzen und die Thiere verdan ihm ihre Entſtehung. Als eins der Elemente wurde das Waſſer au von Ariſtoteles angeſehen, und während mehr als tauſend Jahren herrſ dieſe Lehre. Nichts über allmälige Bekanntwerdung dieſes Körpers hab wir alſo zu berichten, ehe wir zu der Unterſuchung übergehen, wie m

Zuſammengeſetztheit des Waſſers erkannte (die Unterſcheidung und Unſuchung der Mineralwaſſer haben wir ſchon im II. Theil, Seite 50 ff. ſuchen); wohl aber iſt hier Einiges noch vorauszuſchicken, was die lange ſprochene Verwandlung des Waſſers in andere als elementare betrachtete ſſe angeht.

Verwandlung des Waſſers in Erde.

Zweierlei Anſichten wurden hier lange geltend zu machen geſucht: das ſſer könne ſich in gemeine Luft verwandeln, und: es könne zu Erde den. — Ueber die erſtere dieſer Anſichten haben wir bereits im Vorher- den, Seite 188 f., berichtet, über die letztere iſt hier vollſtändiger zu ein.

Anſicht, daß der Quarz verwandel- tes Waſſer ſei.

Die Philoſophen der früheſten Zeit, an deren Anſichten wir eben nern, nahmen bereits an, aus dem Waſſer könne ſich durch Verdich- ndige (feſte) Materie bilden. Als ein aus Waſſer gebildeter Körper r Art wird bald der Bergkryſtall genannt. Diodor (um 30 v. Chr.) t ſich ſchon, der Bergkryſtall entſtehe aus dem reinſten Waſſer, nicht Kälte, ſondern durch die Einwirkung himmliſchen Feuers. Auf eine Anſicht über die Entſtehung dieſes Steins aus Waſſer deutet auch me κρύσταλλος (Eis) hin, mit welchem ihn die Griechen belegten. wird bald auch die mit dieſer Benennung mehr übereinſtimmende ung ausgeſprochen, der Kryſtall entſtehe aus dem Waſſer nicht durch e, ſondern durch lange andauernde Kälte. So ſagt Plinius, dem er von feſten Körpern geſprochen hat, welche ſeiner Meinung nach Feuchtigkeit durch Wärme entſtanden ſind: Contraria huic causa ystallum facit, gelu vehementiore concreto. Non aliubi certe re- ior quam ubi maxime hibernae nives rigent, glaciemque esse dum est; unde et nomen Graeci dedere. Ebenſo äußert ſich der ger Seneca und mehrere Andere jener Zeit, und dieſelbe Anſicht be- et uns Iſidorus aus dem 7. Jahrhundert. Agricola im 16. Jahr- ndert bekämpfte erſt dieſen Irrthum; in ſeiner Schrift de ortu et cau- subterraneorum meint er, wenn der Kryſtall auf dieſe Art aus Waſ- entſtehe, ſo müſſe er leichter ſein als Waſſer, wie ja auch das Eis auf ſem ſchwimme; und er beſtreitet allgemein, daß aus reinem Waſſer ne einen Zuſatz irgendwie eine ſteinige Materie entſtehen könne: Satis telligimus, ex sola aqua non gigni lapidem ullum. Und im 17. Jahr- ndert meint Becher in ſeiner Physica subterranea (1669): Falsum

nſicht, daß der
arz verwandel-
es Waſſer ſei.

eſt, ex glacie crystallos generari, quandoquidem etiam in locis
nerentur, ubi nec magna nec continua glacies observatur.

Die Anſicht, daß das Waſſer ſich durch Kälte zu ſteinigen oder
gen Körpern verdichten laſſe, kommt ſeit jener Zeit ſeltener vor, und
Gelehrten, welche noch den Quarz für irgendwie kryſtalliſirtes reines
ſer halten (Boyle, Bartholin, Henkel, Leibnitz u. A. thaten
noch), äußern ſich nicht genau, wie ihrer Meinung nach dieſe Umwa
lung vor ſich ging. Dagegen gewinnen andere Ideen über eine ſo
Verwandlung des Waſſers Beſtand; es wird behauptet, das Waſſer
ſich durch gewiſſe chemiſche Mittel zu Stein machen, oder es werde
Wärme zu Erde, oder durch die Lebenskraft der Vegetabilien.

ieber die alche-
miſtiſche Ver-
wandlung des
ſſers zu Stein.

Ueber die geheime chemiſche Verwandlung des Waſſers in Stein,
ren nur einige alchemiſtiſche Schwärmer erwähnen, habe ich hier
wenig anzugeben. Im 17. Jahrhundert glaubten viele Alchemiſten dem
Joh. Chr. Orſchall, ein heſſiſcher Bergbeamter, welcher 1684
Schrift über den Caſſius'ſchen Goldpurpur unter dem Titel Sol
veste ſchrieb, erzählt darin eine ſolche Transmutation, die um's Jahr
in Hamburg vorgekommen ſei, wo ein unbekannter Menſch vor einer
ſehnlichen Geſellſchaft in einem Wirthshauſe ein Glas Brunnenwa
durch Zuſatz einer kleinen Menge einer unbekannter Subſtanz in
Kryſtall verwandelt habe. Noch im vorigen Jahrhundert fanden
Geſchichten Gläubige. Ein großer Apoſtel des Roſenkreuzerthums, Hof
Schmid aus Jena, verwandelte 1754 vor den Augen des Apothek
Cappel in Kopenhagen ein Weinglas voll Waſſer mittelſt weniger Tro
einer mitgebrachten Flüſſigkeit in Kryſtall; das Waſſer condenſirte ſich
in einen kleinern Raum und der entſtehende Stein gab Funken am Eis
Die Wahrheit dieſer Geſchichte glaubte Profeſſor Kratzenſtein in Ko
hagen noch 1783 und 1784 ausdrücklich verbürgen zu können.

ieber die Ver-
wandlung des
aſſers in Erde
urch Wärme.

Verlaſſen wir dieſe Schwindeleien und gehen zu der Betrachtung
über, wie ſich die Anſicht entwickelte und berichtigte, das Waſſer wä
durch Hitze in Erde umgewandelt.

Man findet dies zuerſt in der zweiten Hälfte des 17. Jahrhunderts
Boyle. ausgeſprochen, faſt gleichzeitig von Boyle und von Borrichius. Boyle
berichtet in ſeinen Experiments and Observations touching the origi
of qualities and forms (1664) nach eigenen und fremden Verſuchen, a
einer Unze reinen Waſſers laſſen ſich durch fortgeſetztes Deſtilliren ſch

drachmen einer weißen, leichten, geſchmackloſen und in Waſſer unlöslichen Erde gewinnen. Boyle'n ſchien ſomit die Verwandlung von Waſſer in Erde ziemlich erwieſen; doch äußerte er noch Zweifel, die er nicht wohl heben konnte, weil ihm ein großer Theil der bei der langwierigen Operation erhaltenen Erde verloren gegangen war. Ein Freund hatte ihn zwar verſichert, das Glasgefäß, worin man dieſe Verwandlung vornehme, werde dabei nicht angegriffen, aber Boyle ſtellte ſich doch die Frage, ob wohl ein Glas, worin man ſo Waſſer in Erde verwandle, nachher noch gerade ſo viel wiege, wie ein leeres, in gleicher Wärme mit dem vorigen erhaltenes; eine Frage, die er nicht ſelbſt löste, aber durch deren Beantwortung Lavoiſier hundert Jahre ſpäter den Ungrund von Boyle's Glauben darthat. Ueber die Verwandlung des Waſſers in Erde durch Wärme

Beſtimmtere Folgerungen, als Boyle, zog aus ähnlichen Verſuchen Olaus Borrichius*); er beſchreibt in ſeiner Schrift: Hermetis, Aegyptiorum et Chemicorum sapientia ab Hermanni Conringii animadversionibus vindicata (vergl. Theil II, Seite 247 f.), 1674 folgende Verſuche: 100 Pfund Schnee-, oder Regen-, oder Hagelwaſſer, in gläſernen Gefäßen verdampft, verwandelten ſich in eine ſtaubige Erde, die zum Theil aus Kochſalz zu beſtehen ſchien. Er beruft ſich auch auf Erfahrungen des ſchwediſchen Arztes Edmund Dickinſon, welcher gefunden habe, das Waſſer gebe ſelbſt nach hundertmaliger Deſtillation beim Verdampfen noch Erde. Borrichius behauptete, durch immer wiederholtes Deſtilliren könne man Waſſer ganz und gar in eine feuerfeſte, unſchmackhafte Erde verwandeln. Borrichius.

Dieſe Anſichten erhielten die Zuſtimmung der meiſten Naturforſcher; ſelbſt Newton glaubte in ſeiner Optice (1701) an dieſe Verwandlung. Der erſte, welcher ſich dagegen ausſprach, war Boerhave in ſeinen Elementis Chemiae (1732); auch er erhielt bei der Deſtillation von Regenwaſſer ein wenig Erde, leitete dieſe aber von dem feinen Staube ab, Boerhave.

*) Olaus Borrichius, geboren 1626 zu Borchen auf Jütland (von welchem Orte er ſich Borrichius nannte), geſtorben 1690 als Profeſſor der Philologie, Poeſie, Chemie und Botanik zu Kopenhagen, war ein eifriger Vertheidiger der Alchemie und ſuchte namentlich das hohe Alter dieſer Wiſſenſchaft eifrig und mit großer Beleſenheit, aber mit wenig Kritik, nachzuweiſen. Außer dem obengenannten Werke erſchienen noch von ihm: Dissertatio de ortu et progressu Chemiae (1668), und (erſt nach ſeinem Tode): Conspectus scriptorum chemicorum (1697).

über die Verwandlung des Waſſers in Erde durch Wärme.

welcher ſtets ſich in der Atmoſphäre befinde und in den Gefäßen ablagere; um je öfter man die Deſtillation des Waſſers aus neuen Gefäßen wiederhole, um ſo mehr Staub bringe man ſo in das Waſſer. Boerhave glaubt wohl, daß das Waſſer bei der Vereinigung mit anderen Körpern feſt werden könne, aber daß die Elemente des Waſſers ohne Zuſatz eines andern Körpers nur durch Deſtillation ſich in Erde verwandeln, ſei bis dahin noch durch kein zuverläſſiges Experiment bewieſen.

St. Geoffroy.

Die unrichtigere Meinung wurde indeß durch Boerhave's Urtheil nicht unterdrückt; ſchon 1738 behauptete C. J. Geoffroy in den Memoiren der Pariſer Akademie wieder die Verwandlung des Waſſers in Erde durch Deſtillation. Er deſtillirte daſſelbe Waſſer zwanzigmal, und ob er gleich ſich ſtets neuer Glasgefäße bediente, bildete ſich doch bei jeder Operation eine neue Menge eines erdigen Reſiduums. — Eller ſuchte 1746 in den Denkſchriften der Berliner Akademie zu zeigen, nicht nur durch Deſtillation, ſondern auch durch Reiben in einem gläſernen Mörſer könne das Waſſer in Erde verwandelt werden. In ſeinen »Anmerkungen über verſchiedene Sätze und Erfahrungen des Hrn. Eller« erklärte Pott 1756 ganz richtig dieſe Erde für Abgeriebenes, und führte zum Beweis an, daß ſie in heftigem Feuer wieder zu Glas ſchmelze; Eller's Replik (1757), daß ſein Mörſer und ſeine Keule vom härteſten Glas und ſehr glatt ſeien, auch keine Spur von Abnutzung zeigten, ſchien indeß damals den Meiſten befriedigend. Der Glaube an eine ſolche Verwandlung des Waſſers in Erde wurde namentlich durch Marggraf's Autorität noch beſtärkt, welcher 1751 und 1756 in den Denkſchriften der Berliner Akademie Verſuche publicirte, wonach das reinſte natürliche und ſelbſt das deſtillirte Waſſer bei nochmaliger Deſtillation Erde abſetze. Hundert Berliner Quart des reinſten Regenwaſſers lieferten ihm hundert Gran Kalkerde nebſt etlichen Gran Salz- und Salpeterſäure; hundert Quart Schneewaſſer hinterließen ſechzig Gran Kalkerde, einige Gran Salzſäure und eine ſchwache Spur Salpeterſäure. Aus dreizehnmal deſtillirtem Waſſer erhielt er bei jeder neuen Deſtillation noch Erde, um ſo mehr, je ſtärkere Hitze er angewandt hatte: die erhaltene Erde beſtand zur Hälfte aus Kalkerde, zur Hälfte aus Kieſelerde. Den (von Boerhave gemachten) Einwurf, dieſe Erde komme von dem atmoſphäriſchen Staube, ſuchte Marggraf zu widerlegen, indem er das Waſſer in eine mit der Retorte hermetiſch verbundene Vorlage überdeſtillirte, wo ſich doch Erde bildete; auch behauptete er,

Eller.

Pott.

Marggraf.

ese Erde bilde sich, wenn man nur das Wasser in verschlossenen Glas- Ueber die Ve
fäßen sehr anhaltend schüttele. Marggraf meinte, diese Erde bilde sich wandlung d
Wassers in E
durch Wärm
i ähnlicher Art aus dem Wasser, wie das Queckſilber bei dem Schütteln
nd ähnlichen Operationen ein schwarzes Pulver absetze. — So glaubte
uch Leidenfroſt bei seinen bekannten Versuchen über das Verhalten Leidenfroſt.
es Wassers auf erhitztem Metall (in seiner Dissertatio de aquae communis nonnullis qualitatibus, 1756) an eine solche Verwandlung, weil as Wasser nach seiner Verdampfung in einem eisernen Löffel stets Erde urücklasse.

Daß alle solche Versuche die Verwandlung des Wassers in Erde nicht eweisen, suchte 1767 vor der Pariser Akademie Le Roy darzuthun. Er Le Roy.
einte, die Erde sei nur dem Wasser aufgelöst beigemischt; ohne daß sie ei jedesmaliger Destillation neu entstehe, setze sich dabei immer nur ein heil von ihr ab, während der größere Theil mit überdestillire; durch fortgesetzte Destillation könne man wohl die im Wasser enthaltene Menge Erde vermindern, aber nie gänzlich abscheiden, und deßhalb setze sich auch bei noch so oft wiederholter Destillation eine kleine Menge Erde ab.

Zuerst zeigte den wahren Ursprung dieser Erde Lavoisier; seine Lavoisier.
Versuche über diesen Gegenstand sind in den Memoiren der Pariser Akademie für 1770 enthalten. Anstatt das Wasser oft wieder von Neuem zu estilliren, hielt es Lavoisier längere Zeit in einem verschlossenen Appaat (dem Pelican der Alchemisten) im Kochen, wo das verdampfende Wasser sich im obern Raume condensirte, und stets wieder nach unten floß, um von Neuem zu verdampfen. Etwas über drei Pfund Wasser ließ er hierin länger als ein Vierteljahr kochen; der Apparat hatte jetzt noch dasselbe Gewicht, wie vorher. Das Wasser enthielt jetzt 20,4 Gran Erde, das Glas des Gefäßes hatte hingegen um 17,4 Gran an Gewicht abgenommen. Lavoisier, diese Gewichtsverschiedenheit als einen Versuchsfehler erkennend, schloß aus dieser Beobachtung, das Wasser werde beim Sieden in Glasgefäßen nicht in Erde verwandelt, sondern die, welche sich nach dieser Operation darin finde, rühre von einer Auflösung des Glases her.

Dieser Schluß wurde indeß nicht von allen Chemikern als richtig an- Demachy.
erkannt. Demachy suchte ihn durch Versuche zu entkräften, welche er 1774 in dem Journal de Physique mittheilte. In zwei mit den Hälsen zusammengeschmolzenen Retorten, deren eine er mit Wasser gefüllt hatte,

er die Ver-
ndlung des
ſers in Erde
ch Wärme.

deſtillirte er dieſes herüber und hinüber; nach der ſechzehnten Deſtillation hatte der Apparat an Gewicht abgenommen, was Demachy als auf einer Verwandlung von Waſſer in Luft beruhend erklärte; es hatte ſich Erde gebildet, und die Glasgefäße ſollten an Gewicht nichts verloren haben. — Achard, welcher Verſuche über denſelben Gegenſtand in dem Berliner Journal littéraire 1776 mittheilte, vermied den Gebrauch der Glasgefäße; er ließ Waſſer auf einer reinen ſilbernen Platte verdampfen und erhielt Erde, deren Entſtehung er jedoch lieber in einer Scheidung, als in einer Verwandlung ſuchen wollte. So kamen mehrere Verſuche zuſammen, welche viele Chemiker in ihren Anſichten über dieſe wichtige Frage unſicher machten.

Achard.

Scheele.

Scheele nahm deßhalb die Unterſuchung derſelben auf's Neue vor; die Reſultate theilte er in der Vorrede zu ſeiner »Unterſuchung von Luft und Feuer« (1777) mit. Er fand als Beſtandtheile der bei dem Kochen des Waſſers in Glasgefäßen entſtehenden Erde Kieſelerde und wenig Kalkerde, und außerdem, daß das Waſſer Kali aufgelöst enthält; es waren alſo die Beſtandtheile des Glaſes in dem Waſſer enthalten; das Glasgefäß ſelbſt war angegriffen. Er kam ſo zu demſelben Schluſſe, wie Lavoiſier.

Wir wollen die ſpäteren Discuſſionen über dieſen Gegenſtand, den man ſchon damals als abgeſchloſſen anſehen konnte, nur kurz betrachten.

Wallerius.

Wallerius, welcher ſchon früher die Verwandlung des Waſſers in Erde durch Erhitzen oder Reiben behauptet hatte, griff Lavoiſier's und

Fontana.

Scheele's Verſuche an. Fontana betrachtete noch 1779 die Frage als unentſchieden, und behauptete dabei, wenn Waſſer in verſchloſſenen Gefäßen erhitzt werde, ſo würden dieſe ſchwerer; 1782 jedoch erklärte er ſich entſchieden gegen die ältere Anſicht. Vollſtändig erledigt wurde der Gegenſtand durch die Verſuche, welche

Dalberg.

Carl von Dalberg (»Neue chemiſche Verſuche, um die Aufgabe aufzulöſen, ob ſich das Waſſer in Erde verwandeln laſſe«, 1783) anſtellen ließ. Er ließ 50,000 Tropfen Waſſer auf erhitzten ſilbernen Platten verdunſten, und es fand ſich, daß dabei keine Erde entſteht, ſondern nur die allenfalls im Waſſer ſchon enthaltene abgeſetzt wird.

So vieler Anſtrengungen bedurfte es, eine Anſicht zu widerlegen, welche von den ausgezeichnetſten Chemikern lange behauptet worden war. Gleich viele Unterſuchungen wurden darüber angeſtellt, inwiefern die Lebenskraft, und namentlich die der Vegetabilien, Waſſer in Erde verwandeln könne.

r die Ver-
ldung des
ſers in Erde
Vegetation.

Ueber die
wandlung
Wassers in
bei der Veg

kann gleich diese Frage jetzt vielleicht als entschieden angesehen werden, so sind doch die letzten Untersuchungen darüber noch so neu, daß sie hier nicht besprochen werden dürfen. Nur über die älteren Versuche will ich hier Einiges kurz mittheilen.

So alt die Behauptung ist, Wasser bilde die erdigen Bestandtheile der Pflanzen (wenn man des Thales Lehre, daß die Pflanzen nur verdichtetes Wasser seien, so deuten will), so spät folgten erst die Versuche, sie auf experimentalem Wege zu beweisen. Van Helmont war, gegen die Mitte des 17. Jahrhunderts, der Erste; seinen Hauptversuch habe ich bereits (im I. Theil, Seite 120) mitgetheilt. Ihm folgte Boyle, welcher in seinem Chemista scepticus (1661) Beobachtungen an Pflanzen mittheilt, deren erdige Bestandtheile bei dem Wachsen an Gewicht zunahmen, ohne daß die Erde, worin sie standen, an Gewicht verlor; auch er entschied sich, das Wasser, womit sie begossen wurden, habe sich in Erde verwandelt. Ebenso urtheilte Eller in den Denkschriften der Berliner Akademie für 1746 (er ließ Pflanzen in reinem Wasser wachsen); ebenso Bonnet, Duhamel, Wallerius und viele andere Naturforscher des 18. Jahrhunderts, wie des jetzigen. — Diese Art der Verwandlung wurde weniger als eine chemische betrachtet, und wir wollen uns mit der Aufzählung der späteren Beobachter nicht aufhalten; der Glaube an sie wurde erschüttert, als dargethan wurde, das Wasser sei durch chemische Mittel nicht in Erde zu verwandeln. Dieses aber zeigten die eben angegebenen Untersuchungen Lavoisier's, Scheele's und Dalberg's; noch mehr wurde man von dieser Wahrheit überzeugt, als man die Zusammensetzung des Wassers richtig kennen lernte.

Erkenntniß
Zusammens
des Was

Das Wasser wurde bis zu 1781 allgemein als ein einfacher Körper angesehen; man kannte keine Bestandtheile desselben. Wenn einige Stellen aus früheren Schriftstellern hiergegen zu streiten scheinen, so beruht dies auf dem Unterschiede, den man zwischen einfachen (unzerlegten) Körpern und Elementen gegen das Ende des 17. Jahrhunderts zu machen versuchte; Boyle z. B., ob er gleich Bestandtheile des Wassers nicht kennt, zweifelt doch in seinem Chemista scepticus (1661), ob es wirklich ein Element zu nennen sei, da er unter den Elementen unverwandelbare Körper verstanden wissen wollte, und das Wasser doch in Erde verwandelbar sei. In gleichem Sinne, und zudem gewöhnliches (unreines) Wasser

ntniß der mmenſetzung Waſſers.

mit reinem verwechſelnd, meint Becher in ſeiner Schrift de minera arenaria perpetua (1680): Aqua pro elemento vel simplici corpore non habenda est, sicuti Robertus Boyle recte docet, sed mixtum ens esse reputandum est, quod multum de terra aliqua, quae terreae et salsae naturae est, in se contineat, sicuti universum mare, maxima sc. pars mundi, evincit. Dieſe Aeußerungen beweiſen alſo nichts dagegen, daß das Waſſer ſtets als ein chemiſch einfacher Körper galt, und die summa simplicitas, welche ihm Boerhave im Einklange mit den früheren Chemikern ausdrücklich zuſchrieb, wurde von allen Späteren bis zu 1781 ebenſo einſtimmig anerkannt. Ganz beſtimmt nennt es Macquer noch 1778 einen chemiſch unzerlegbaren Körper, der deßhalb den Elementen zuzuzählen ſei.

Zu der Erkenntniß der Zuſammenſetzung des Waſſers leitete der ſynthetiſche Weg, die Verbrennung des Waſſerſtoffs. Die früheren Wahrnehmungen über dieſen Körper müſſen wir hier einſchalten.

erſtoff.

ntniß ſeiner nſchaften.

Die älteren Alchemiſten ſcheinen keine Kenntniß von dieſem Gas gehabt zu haben; noch Baſilius Valentinus im 15. Jahrhundert, welcher wiederholt die Auflöſung des Eiſens in Schwefelſäure beſchreibt, gedenkt nicht mit einem Worte der dabei ſich entwickelnden Luftart. Paracelſus in dem folgenden Jahrhunderte machte zuerſt darauf aufmerkſam; ſeine Archidoxa enthalten die Beſchreibung, wie ſich Eiſen in verdünntem Vitriolöl auflöst, mit der Bemerkung: »Luft erhebt ſich und bricht herfür gleichwie ein Wind«. Auf die Entzündbarkeit und den übeln Geruch der hier entſtehenden Luft machte in dem Anfang des 17. Jahrhunderts Turquet de Mayerne in ſeiner Pharmacopoea aufmerkſam; die Entzündbarkeit der aus Eiſen mit Salzſäure oder verdünnter Schwefelſäure ſich entwickelnden Luft beſprach auch Boyle in ſeinen New Experiments touching the relation between Flame and Air (1672), in ſeiner General History of the Air (1692) u. a. Doch wurde dieſe Eigenſchaft wenig beachtet; Mayow, welcher Waſſerſtoffgas entwickelte (vergl. Seite 181), erwähnt dieſer Eigenthümlichkeit nicht; Becher, der daſſelbe Gas gekannt zu haben ſcheint, ebenſo wenig. N. Lemery ſagt nichts davon in den erſten Ausgaben ſeines Cours de Chymie; erſt 1700 ſchenkte er dieſer Eigenſchaft Aufmerkſamkeit, wo er durch Verſuche mit dem brennbaren Gas, die er vor den Augen der Pariſer Akademie anſtellte, eine Erklärung für den Donner

wollte. Seine Beſchreibung iſt ausführlicher, als irgend eine vor gegebene; er ſagt (in den Memoiren der Akademie für 1700): J'ai lans un matras de moyenne capacité et dont le cou avait été i, trois onces de bon esprit de vitriol, et douze onces d'eau com- ; j'ai fait un peu chauffer le mélange, et j'y ai jeté en plusieurs es une once ou une once et demie de limaille de fer; il s'est fait bullition et des vapeurs blanches; j'ai presenté une bougie allu- à l'embouchure du matras; cette vapeur a pris feu, et en même a fait une fulmination violente et éclatante; j'en ai encore ap- é la bougie allumée plusieurs fois, et il s'est fait des fulminations ables à la première, pendant lesquelles le matras s'est trouvé assez nt rempli d'une flâme qui a pénétré et circulé jusqu'au fond de ueur, et quelque fois la flâme a duré un espace de temps assez dérable au cou du matras*). Waſſerſtoff Erkenntniß Eigenſchaft

Lemery bemerkte noch, daß die Salzſäure dieſelbe Wirkung thue, ie Schwefelſäure, daß aber die Salpeterſäure zu dieſen Verſuchen nicht ddbar ſei.

Wenig wurde zu der Kenntniß des Waſſerſtoffs in der nächſten Zeit tragen. Seine detonirende Eigenſchaft, wie ſie Lemery bemerkt , kannte auch Kunkel, welcher in ſeinem Laboratorium chymicum 6 gedruckt) bei Gelegenheit der Bereitung des Eiſenvitriols darüber t; auch Stahl nimmt in ſeiner Schrift »von dem ſogenannten sul- « (1718) darauf Bezug. Erſt Cavendiſh fügte Neues zu der ntniß dieſes Gaſes. In ſeinen Experiments on factitious Air zeigte 1766), daß das Waſſerſtoffgas, welches er inflammable air nannte, igenthümliche Luftart ſei; daß dieſelbe Luftart entſteht, wenn man Ei- der Zinn, oder Zink in verdünnter Schwefelſäure oder Salzſäure auf- daß die verſchiedenen Metalle verſchieden viel von dieſer Luftart geben, ſeinen Beſtimmungen Eiſen $1/22$ (richtig $1/28$), Zink $1/24$ (richtig $1/32$), $1/44$ (richtig $1/39$) ſeines Gewichts. Das ſpec. Gewicht des Gaſes be- tte er zu $1/11$ (richtiger $1/14$) von dem der gemeinen Luft. Auf

*) Die ſo hervorgebrachte Flamme heißt bei den Chemikern des 18. Jahrhun- erts manchmal lumen philosophicum. — Den Ton, welchen eine ſolche flamme in einem darüber geſtürzten Glaskolben hervorbringt und der einer paſſenden Vorrichtung den Namen der chemiſchen Harmonika geben ließ, be- nerkte zuerſt Higgins 1777.

Waſſerſtoff. ſeine anderen Wahrnehmungen und Anſichten werde ich gleich kommen.

Bald nach Cavendiſh entdeckte man noch mehrere Bereitung des Waſſerſtoffgaſes. De Laſſone und Scheele entdeckten gleic daß das Zink auch bei ſeiner Auflöſung in ätzendem flüchtigen ode Alkali ſolche entzündliche Luft entwickle; die Verſuche des Erſtern ſind Memoiren der Pariſer Akademie für 1776, die des Letztern in ſein handlung von Luft und Feuer (1777) beſchrieben.

Daß das Waſſerſtoffgas bei Miſchung mit Luft durch den k elektriſchen Funken entzündet wird, entdeckte Volta 1777. — D unangenehme Geruch, den man meiſt an ihm wahrnimmt, ihm we zukomme, glaubte noch Fourcroy 1801 in ſeinem Système des co sances chymiques.

Benennungen. Ehe ich zu der Betrachtung der Anſichten übergehe, welche ma das Waſſerſtoffgas hegte, will ich die Benennungen deſſelben kurz an Man bediente ſich im 18. Jahrhundert des ſchon von van Helmo alle entzündlichen Luftarten gebrauchten Namens Gas pingue; Caven Bezeichnung inflammable air ging überſetzt in alle Sprachen über; d nennung Hydrogen oder Waſſerſtoff datirt von 1787, wo ſie in de phlogiſtiſchen Nomenclatur aufgeſtellt wurde.

Verwechſelung des Waſſerſtoffs mit andern entzündlichen Gaſen. Die letzte Benennung iſt die einzige, welche ſpäter zur Bezei des reinen Waſſerſtoffs diente; alle früheren Namen, und im Anfan die Bezeichnung Hydrogen bei Einigen, gingen auf alle entzündliche arten. Man hielt dieſe alle für nicht weſentlich verſchieden; neben d aus Eiſen oder Zink und Säure ſtellte man die entzündliche Luft, bei der Deſtillation organiſcher Subſtanzen entweicht, die verſchiedene lenwaſſerſtoffe, das Kohlenoxydgas, den Dampf des Aethers, S äthers u. ſ. f. Man glaubte, es gebe nur Eine entzündliche Luft könne zwar mit verſchiedenen anderen Subſtanzen verunreinigt ſein, jeder entzündlichen Luft müſſe das reine brennbare Gas, unſer ſtoff, enthalten ſein. So ſagt Fourcroy noch 1793 in ſeinen Ele d'histoire naturelle et de chymie: Il en est, à la verité, quelque qui pensent qu'il y en a réellement plusieurs espèces (d'air infl ble); tels sont, suivant eux, le gaz inflammable obtenu du fer zink par l'eau, qui brule en rouge et détonne avec l'air vital; cel Lasonne a retiré du bleu de Prusse, de la réduction des fleurs d

ar le charbon, qui brule sans détonner avec l'air; le gaz inflammable Waſſerſto
les marais, qui brule en bleu et ne détonne pas; celui que l'on ob-
ient de la distillation des matières organiques, et qui ressemble au gaz
les marais. Mais une analyse exacte nous a prouvé que ces deux der-
iers sont des composées de véritable gaz hydrogène pur détonnant
vec du gaz azote et de l'acide carbonique en différentes proportions,
t nous étions portés à croire, avec l'illustre Macquer, en 1782, qu'il
'y a qu'un être de cette espèce susceptible de plusieurs modifications
ar ses combinaisons avec différentes substances. Les travaux d'un
rand nombre de physiciens ont confirmé cette opinion. — Je crois
onc qu'on peut regarder comme démontré aujourd'hui, qu'il n'y a
u'un seul espèce de gaz inflammable provenant toujours de la décom-
osition de l'eau, la reformant par son union avec l'air vital; en un
ot, qu'il n'existe dans ce genre que le gaz hydrogène présentant plus
u moins d'inflammabilité et des couleurs diverses dans sa combustion,
uivant qu'il est mêlé ou combiné avec différens autres corps.

Bei der ſpeciellen Geſchichte mehrerer brennbaren Gaſe werde ich auf
iche Verwechſelungen zurückkommen. Eine Trennung derſelben von dem
einen Waſſerſtoffgas wurde dadurch vorbereitet, daß man die Eigenſchaft
es letztern kennen lernte, bei dem Verbrennen reines Waſſer zu geben.
Das nur dieſes letztere Verbrennungsproduct giebt, nannte man ſpäter rei-
es Waſſerſtoffgas. Dieſe letztere Entdeckung über die Waſſerbildung bei
em Verbrennen ließ auch die Anſichten über die Conſtitution des Waſſer-
offs ſich berichtigen; hinſichtlich der früheren iſt Folgendes zu bemerken.

Schon im 17. Jahrhundert ſcheint man die Anſicht gehabt zu haben, Anſichten üb
as bei der Auflöſung von Metallen in Säuren ſich entwickelnde brennbare Conſtitutio
Das ſei der brennbare Beſtandtheil der Metalle. Daß dieſe Luft aus dem Waſſerſto
Metall komme, ſcheint Becher's Anſicht geweſen zu ſein, welcher in ſeinem
Oedipus chymicus (1664), ſehr undeutlich übrigens, von einem aëre con-
clato corporum redet, qui in generatione metallorum inhalat, exhalat
t coruscat. Beſtimmt erklärt dieſe Luftart für den entzündlichen Beſtand-
eil der Metalle (den Schwefel derſelben, wie man damals ſagte) N. Le-
ery (1700) in ſeiner oben erwähnten Abhandlung: Il faut nécessaire-
ent, que le soulfre qui s'exalte en vapeur et qui s'enflâme, vienne
niquement de la limaille de fer, car ni l'eau ni l'esprit de vitriol, et
rincipalement le plus fort, comme celui que j'ai employé, n'ont rien

...n über die ...tution des ...sserstoffs.

de sulfureux ni d'inflâmable, mais le fer contient beaucoup de soulfre, comme tout le monde le sait; il faut donc que le soulfre de la limaille de fer ayant été rarefié et développé par l'esprit de vitriol, se soit exalté en une vapeur très susceptible du feu.

Diese Ansicht, daß das entzündliche Gas der brennbare Bestandtheil der Metalle, das Phlogiston, sei, erhielt sich lange (vergl. bei der Geschichte des Phlogistons, Seite 153 ff. dieses Theiles). Cavendish entwickelte sie 1766, Volta deutete dieselbe Ansicht an, wenn er dieses Gas in seiner Lettera sull' aria inflammabile (1776) einen luftigen Schwefel, solfo aereo, nannte; später (in einer neuen Ausgabe des vorigen, 1778) meinte er, es sei ein mit luftigem Salze vereinigtes Phlogiston, flogisto legato strettamente con una maniera di sale aereo. Daß Phlogiston sein Hauptbestandtheil sei, meinten alle späteren Anhänger des Stahl'schen Systems; Scheele betrachtete (1777) es als eine Verbindung von Wärme mit Phlogiston; Andere glaubten, in ihm sei außer Phlogiston auch etwas von der Säure, die zu seiner Bereitung gedient habe, enthalten. Die meisten Anhänger fand aber unter den Phlogistikern die von Kirwan seit 1781 vertheidigte Ansicht, Wasserstoffgas und Phlogiston seien ganz identische Körper (vergl. Seite 153).

Was dieser Ansicht damals großes Gewicht gab, die Entdeckung der Fähigkeit des Wasserstoffs, Metallkalke zu reduciren u. a., habe ich am eben angeführten Orte bereits auseinandergesetzt. Aber kurz nach der Zeit, wo sie Kirwan am consequentesten entwickelte, wurde sie durch eine neue Entdeckung gestürzt; die Entdeckung der Zusammensetzung des Wassers zeigte, wie man die Entwicklung des Wasserstoffs bei der Lösung von Metallen erklären kann, ohne anzunehmen, er komme aus dem Metall.

...tniß der Zu...setzung des ...s und Beob...gen über die ...rennung des ...sserstoffs.

Was bei der Verbrennung des Wasserstoffs vorgeht, hatte man ziemlich früh zu beachten angefangen. N. Lemery erwähnt 1700 der Explosion, welche stattfindet, wenn dieses Gas mit Luft gemischt entzündet wird; daß reines Wasserstoffgas bei der Entzündung nicht explodirt, wußte er, giebt aber eine sehr undeutliche Erklärung für den so verschiedenen Erfolg: Quand ces fumées (das Gas) sortiront trop vite, et qu'on y mettrait la bougie allumée, elles ne feraient que s'enflâmer au cou du matras sans faire de fulmination; car ce bruit ne vient que de ce que le soulfre de la matière étant allumé jusque dans le fond du matras, trouve de la resi-

mce à s'élever, et il fait un grand effort pour fendre l'eau et se dé- Erkenntniß d
rasser. — Kunkel und Stahl kannten diese explodirende Eigenschaft sammensetzu
chfalls. Cavendish bestimmte zuerst 1766, innerhalb welcher Gren- achtungen ü
i bei der Vermischung mit Luft das Wasserstoffgas noch explodirt; er Verbrennung
nd, daß eine Mischung aus 1 Volum des letztern mit mehr als 9 Volu- Wasserst
m der erstern nicht mehr detonirt, und daß eine Mischung aus 11 Vo-
men des letztern mit weniger als 2 Volumen der erstern ohne Explosion
brennt; er ermittelte außerdem noch, daß die Mischung aus 3 Volumen
asserstoff und 7 Volumen gemeiner Luft am stärksten explodirt.

Nach der Entdeckung des Sauerstoffs (1774) fand man bald, daß das
zündliche Gas bei Mischung mit diesem noch stärker explodirt, als mit
meiner Luft; Priestley besprach dieses schon 1775, und gab an, 1 Vo-
m des entzündlichen Gases explodire am stärksten, wenn es mit $\frac{1}{2}$ Vo-
m Sauerstoff gemischt sei. Die Mischung in denselben Verhältnissen
nnte Volta 1776 aria tonante, welche Bezeichnung in die meisten
prachen (Knallluft im Deutschen) übergegangen ist *).

Daß bei der Verbrennung des Wasserstoffs in gemeiner Luft oder Sauerstoffgas Volumsverminderung stattfindet, wurde gleichfalls bald merkt. Scheele beschrieb dies 1777 in seiner Abhandlung von Luft d Feuer; Volta benutzte diesen Umstand 1778 behufs der Eudiometrie, d gab an, die entzündliche Luft verzehre bei dem Verbrennen ihr halbes lum Sauerstoff.

Was aber hierbei entstehe, blieb noch unbekannt. Zwar bemerkten Entdeckung
Lacquer und de la Metherie schon 1776, daß sich an einer Porzel- Wasser das
ntasse, welche über die Flamme von Wasserstoff gehalten wurde, durchsich- duct der V
ge Feuchtigkeit, wie Wasser, absetzte, allein man dachte nicht daran, dieses nung des
Wasser als das eigentliche Product der Verbrennung des Wasserstoffs zu stoffs i
rachten. Lavoisier sagte 1777, am Ende seiner Abhandlung über den

*) Zu den Angaben, welche ich im II. Theil, Seite 24, über das Knallgasgebläse machte, habe ich noch nachzutragen, daß Lavoisier in seiner Abhandlung über das Sauerstoffgasgebläse (in den Memoiren der Pariser Akademie für 1782) sagt: Der Präsident de Saron habe ihm einen sinnreichen Gedanken mitgetheilt, Körper, welche man nicht auf Kohle legen dürfe, stark zu erhitzen. Man solle aus einer Rohre Wasserstoffgas, aus einer andern Sauerstoffgas zusammenströmen lassen, man erhalte so eine sehr weiße, helle und heiße Flamme, welche leicht Eisen schmelze, aber nicht Platin.

Bedeutung, daß ſie das Produkt der Verbrennung des Waſſerſtoffs iſt.

Pyrophor, die entzündliche Luft, welche man aus Metallen mit Schw
oder Salzſäure erhalte, ſcheine bei dem Verbrennen diejenige Säure z
ben, durch welche man ſie erhalten habe. Er ſuchte damals über dieſen
genſtand ſich genauer zu unterrichten, und ſtellte noch 1777 gemeinſch
mit Bucquet Verſuche darüber an. Er hatte jetzt die Anſicht, es
ſich bei der Verbrennung des entzündlichen Gaſes wohl ſchweflige
Schwefelſäure bilden; Bucquet glaubte, es würde Kohlenſäure entſt
ſie fanden aber weder die eine noch die andere Vermuthung beſtätigt.
voiſier konnte indeß den Gedanken nicht aufgeben, es müſſe ſich hi
wie bei der Verbrennung des Phosphors, der Kohle, des Schwefels u.
eine Säure bilden, und ſtellte deßhalb im Winter von 1781 auf 1782
Verſuche an, gemeinſchaftlich mit Gengembre; ſie brachten reines
Kalkwaſſer oder Kalilöſung in den Raum, wo die Verbrennung vo
ging, um den geſuchten Körper aufzuſammeln, aber ohne dabei eine
als Verbrennungsproduct des Waſſerſtoffs finden zu können. Bei
Verſuchen beobachteten Lavoiſier und Gengembre auch, daß S
ſtoff in einer Atmoſphäre von Waſſerſtoff ebenſo brennt, wie Waſſ
in einer Atmoſphäre von Sauerſtoff. Endlich 1783 unterſuchte La
ſier noch einmal, und jetzt mit Erfolg, dieſen Gegenſtand gemeinſch
mit La Place, nachdem er durch den engliſchen Naturforſcher Blag
der ſich gerade in Paris befand, benachrichtigt worden war, Caven
habe entdeckt, das geſuchte Verbrennungsproduct ſei — Waſſer.

Cavendiſh's Entdeckung gingen einige andere Arbeiten engliſch
lehrten voraus, welche wir hier anzuführen haben. Warltire theilte
brieflich an Prieſtley mit, daß er, wie der Letztere ſchon vor ihm, be
habe, es bilde ſich ſtets Feuchtigkeit, wenn man Waſſerſtoffgas und a
ſphäriſche Luft in trocknen Gefäßen explodiren laſſe. Dieſen Brief publ
Prieſtley noch 1781, und ſo wurden Cavendiſh's Verſuche verm
Prieſtley konnte ſich über die Erſcheinung keine Rechenſchaft geben,
Watt. wandte ſich an den berühmten Watt, welcher ihm zu Ende April 1
antwortete, er glaube, man könne hiernach Waſſer als zuſammengeſetzt
Sauerſtoff und Phlogiſton anſehen; auch wird hier ſchon darauf Bezu
nommen, daß das entſtehende Waſſer ſo viel wiege, als die verſchwund
Gaſe. Fragt man, was Watt unter Phlogiſton verſtanden haben
ſo kann man — gänzlich abgeſehen von der Wichtigkeit, welche dieſer
der Gegenſtand verleiht — nur antworten, daß 1783 — zu einer Zeit

laßt alle Phlogistiker, und namentlich die englischen, die Phlogistontheorie Entdeckung Wasser das der Verbr des Wasser
ist dadurch gerettet betrachteten, daß Kirwan (vergl. Seite 153) die Iden-
tität des Phlogistons mit dem Wasserstoff dargethan habe — Watt unter
Phlogiston höchst wahrscheinlich nur Wasserstoff verstanden hat.

Watt's Brief wurde 1784 publicirt, früher, als Cavendish's Cavend
Versuche durch den Druck bekannt wurden, später, als die Lavoisier's.
Doch hatte Cavendish viel früher als Watt schon entdeckt, daß Wasser-
stoff mit gemeiner Luft oder Sauerstoff verbrannt, Wasser giebt. Von jeder
Uebereilung fern, publicirte Cavendish erst 1784 seine Versuche, obgleich
er sich schon 1781 überzeugt hatte, das Verbrennungsproduct des Wasser-
stoffs sei nur Wasser. Als Resultat seiner Versuche hebt er hervor, daß
423 Maaß Wasserstoff fast genau 1000 Maaß atmosphärische Luft, wie er
sagt, phlogistisiren, d. h. zur Verbrennung nöthig haben (1000 Maaß atmo-
sphärische Luft enthalten 210 Maaß Sauerstoffgas, welche sich mit 420
Maaß Wasserstoff verbinden; Cavendish's Bestimmung ist also überra-
schend genau). Er gab weiter an, wenn man Wasserstoff mit Sauerstoff
in den richtigen Verhältnissen verbrenne, so verschwinde fast alles Gas, und
was übrig bleibe, sei nur Verunreinigungen beizumessen. Er schloß, daß
die brennbare Luft entweder dephlogistisirtes Wasser sei, oder daß Wasser
aus Sauerstoff mit Phlogiston verbunden bestehe, und daß die brennbare
Luft entweder Phlogiston sei, oder Wasser mit Phlogiston verbunden.

Alle Versuche über die Bildung des Wassers auf diesem Wege, sagt
Cavendish ausdrücklich, wurden im Sommer 1781 angestellt, und an
Priestley mitgetheilt; nur fand er später noch, daß das so gebildete Was-
ser oft Salpetersäure enthält, und die Untersuchung dieser Erscheinung be-
schäftigte ihn dann bis 1783. Außer allem Zweifel scheint es mir sonach,
daß Cavendish die wichtigste Entdeckung hinsichtlich der Zusammensetzung
des Wassers machte, nämlich die, daß Wasser das alleinige Verbrennungs-
product des Wasserstoffs ist; ein Resultat, welches namentlich die französi-
schen Chemiker vergeblich gesucht hatten.

Inwiefern Cavendish's Entdeckung auf Lavoisier's und seiner Lavoisi
Anhänger Arbeiten über die Zusammensetzung des Wassers influirt habe,
darüber lauten die Berichte von beiden Seiten sehr verschieden. Lavoi-
sier's erste Abhandlung darüber steht in den Pariser Memoiren für 1781,
und enthält den Bericht über Versuche, deren erster am 24. Juni 1783 an-
gestellt wurde. Lavoisier bringt die Anstellung dieses Versuches in Zu-

ſammenhang mit ſeinen früheren, vergeblichen; es habe ihm nöthig geſchienen, dieſe Verſuche genauer und im Großen anzuſtellen, dieſes ſei geſchehen durch ihn und La Place, in Gegenwart von Le Roy, Vandermonde, einiger anderer Akademiker und Blagden. Dieſer Letztere habe berichtet, Cavendiſh habe ſchon in London verſucht, brennbare Luft mit Sauerſtoff in abgeſchloſſenen Räumen zu verbrennen, und eine beträchtliche Menge Waſſer erhalten. Der Verſuch der franzöſiſchen Chemiker gab in der That Waſſer als das Verbrennungsproduct des Waſſerſtoffs, und obgleich ſie die Menge der verbrauchten Luftarten nicht beſtimmten, und mit der Menge des gebildeten Waſſers nicht vergleichen konnten, ſo folgerten ſie doch (was ihnen Blagden auch ſchon als eine Entdeckung Cavendiſh's mitgetheilt hatte), das Gewicht des gebildeten Waſſers ſei dem der verbrauchten Gaſe gleich. Einige Tage nachher, fährt Lavoiſier fort, hätten ſie erfahren, Monge habe ſich mit demſelben Gegenſtand beſchäftigt, und daſſelbe gefunden.

ſchung, daß r das Product Verbrennung loffſtoffs iſt. Lavoiſier.

Nach dem Bericht über dieſe Verſuche, welche mit mehreren anderen noch 1783 veröffentlicht wurden, mußte es alſo natürlich ſcheinen, als ob das Experiment von Lavoiſier und La Place in Folge der früheren Verſuche, unabhängig von Cavendiſh's Entdeckung, angeſtellt worden ſei, als ob die Entdeckung ihnen nicht hätte entgehen können, wenn ihnen auch Blagden (der Erzählung nach im Augenblick der Anſtellung des Verſuchs nichts von Cavendiſh's Unterſuchung mitgetheilt hätte; als ob endlich Monge dieſelbe Entdeckung ganz unabhängig und gleichzeitig mit ihnen gemacht hätte. Und in der That wird Cavendiſh's Entdeckung kaum in anderer Weiſe erwähnt, als der Wahrnehmung Macquer's (vergl. Seite 265), obgleich der Erſtere fand, Waſſer ſei das alleinige Verbrennungsproduct des entzündlichen Gaſes, der Letztere aber ganz beiläufig und ohne eine Folgerung zu ziehen wahrgenommen hatte, daß ſich einmal an einer Taſſe, die über eine Waſſerſtoffflamme gehalten wurde, ein Thau abſetzte.

Wirklich wurde Lavoiſier im erſten Augenblick überall als Entdecker der Bildung und Zuſammenſetzung des Waſſers genannt, und noch in unſerer Zeit hat ſeine Darſtellung dieſes Gegenſtandes Manchen verleitet, ihm dieſes Verdienſt zuzuſchreiben. Prüft man aber unparteiiſch Alles, was in dieſer Sache uns zugekommen iſt, vergleicht man die Angaben, welche widerlegt wurden, mit denen, welchen man nicht widerſprechen konnte, ſo ſtellt ſich Folgendes heraus.

Lavoiſier's und La Place's Verſuch wurde nicht im Zuſam-

nhange mit den früheren Untersuchungen des Erstern angestellt, sondern Entdeckung Wasser das
r in Folge von Blagden's Mittheilung, daß Cavendish die Bildung der Verbr des Wasser
s Wassers bei einem Proceß entdeckt habe, hinsichtlich dessen Lavoisier Lavois
derholt vergebliche Versuche gemacht hatte, zu ergründen, was sich dabei de. Lavoisier hatte nicht im Augenblicke der Versuchsanstellung von lagden erfahren, Cavendish habe Wasserbildung bemerkt, sondern er ßte vorher, daß sich nach Cavendish bei diesem Versuche nur Wasser den soll, und nur auf diese Nachricht hin stellte er das Experiment an. voisier's Versuch war also gänzlich abhängig und hervorgerufen von avendish's Entdeckung. — Monge's Versuch aber wurde nicht chzeitig mit Lavoisier's und La Place's Versuch, und scheinbar unhängig von diesem und von Blagden's Mittheilung, gemacht, sondern chfalls von der letztern hervorgerufen und erst einige Monate nach dem tern angestellt.

So stellt sich die Sache heraus: Cavendish machte die Entdeckung; stellte ein Factum fest, dessen Statthaben er in dem Ausdrucke des phlosischen, Lavoisier nachher in dem des antiphlogistischen Systems aus ach; der Letztere trug sodann sehr viel zur Bestätigung des Factums bei. as Factum ist, daß der Wasserstoff bei dem Verbrennen Wasser, und nur ses, bildet; nach dem phlogistischen Systeme heißt dieses: wird die Luft rch das Verbrennen des Wasserstoffs phlogistisirt, so entsteht Wasser; nach m antiphlogistischen: vereinigt sich Wasserstoff mit Sauerstoff, so entsteht asser. Der letztere Ausdruck ist nur eine Uebersetzung der Thatsache in die prache der Antiphlogistiker. In der Auffindung der Thatsache aber liegt er die Entdeckung; die Entdeckung der Natur des Wassers, welche man avendish noch bestreitet, gehört ihm ebenso unzweifelhaft zu, als die der atur der Salpetersäure, welche letztere man ihm allgemein zugesteht, obleich er auch diese Entdeckung in den Ausdrücken der phlogistischen Theorie ittheilte *).

*) Die Frage, welchen Antheil Watt, Cavendish und Lavoisier an der Entdeckung der Natur des Wassers haben, ist in letzterer Zeit mehrfach untersucht worden. Auf den Grund von Lavoisier's Darstellung der Sache haben ihm Viele das ganze Verdienst zugeschrieben; um Watt's Ruhm zu heben, haben Andere ihn als den Entdecker dieses wichtigen Gegenstandes hingestellt. Daß Cavendish zuerst die Bildung des Wassers richtig erkannte, scheint mir ausgemacht; Lavoisier brauchte diese Entdeckung nicht noch

Zeugung der Zuſammenſetzung des Waſſers.

Gewiß aber hat Lavoiſier Vieles dazu beigetragen, die Zuſammenſetzung des Waſſers zu beſtätigen, und ſie namentlich auch analytiſch nachzuweiſen. Die Verſuche wurden von ihm und ſeinen Anhängern in größ

---

einmal zu machen, ſondern nur in ſeine Sprache zu überſetzen. Lavoiſier's Benehmen ſelbſt giebt den Beweis dafür ab; er hätte ein ſolches Benehmen, das Ignoriren des Verdienſtes eines Andern, nicht einzuſchlagen brauchen und nicht eingeſchlagen, käme ihm wirklich ſo viel Verdienſt zu, als er ſich zu vindiciren ſuchte. Es macht wenig Freude, an einem ſo großen Gelehrten ein ſolches Benehmen nachweiſen zu müſſen, aber die Geſchichte hat nicht den Zweck, Lobreden zu halten, und es iſt nicht ihre geringſte und für unſere Zeit nicht ihre unnützeſte Aufgabe, zu zeigen, wie jede Aneignung fremden Verdienſtes ſich doch ſpäter offenbart und für Den, welcher ſeinen Ruhm ſo vergrößern wollte, die entgegengeſetzte Wirkung hervorbringt. — Für die Würdigung des obigen Gegenſtandes iſt in letzterer Zeit ein Actenſtück gar nicht mehr benutzt worden, welches doch von der größten Wichtigkeit iſt, ein Brief von Blagden an Crell, (wahrſcheinlich zu Ende des Jahres 1785 geſchrieben und) 1786 von dieſem in ſeinen Annalen publicirt, alſo lange vor Lavoiſier's Tode. Die Angaben hierin ſind von keinem der Betheiligten widerlegt worden. Ich theile den Brief hier vollſtändig mit. Blagden ſchreibt: »Ich kann allerdings die genaueſte Nachricht wegen des kleinen Streits über den erſten Erfinder der künſtlichen Waſſererzeugung geben, da ich das vorzüglichſte Werkzeug war, durch den die erſte Nachricht der ſchon gemachten Entdeckung an Herrn Lavoiſier kam. Der kurze Verlauf der Geſchichte war folgender. — Im Frühjahr 1783 theilte Herr Cavendiſh mir und einigen andern Mitgliedern der Königl. Geſellſchaft, ſeinen genaueſten Freunden, das Reſultat einiger Verſuche mit, mit denen er ſeit geraumer Zeit beſchäftigt geweſen war. Er zeigte uns an, daß er aus ihnen den Schluß ziehen müſſe, daß dephlogiſtiſirte Luft ſei nichts Anderes, als Waſſer, das ſeines Brennbaren beraubt ſei; und umgekehrt, Waſſer ſei dephlogiſtiſirte Luft, zu der Phlogiſton hinzugekommen wäre. Um dieſelbe Zeit brachte man die Nachricht nach London, daß Herr Watt zu Birmingham durch einige Beobachtungen veranlaßt worden wäre, eine ähnliche Meinung zu faſſen. Bald darauf ging ich nach Paris, und ich gab in Geſellſchaft vom Herrn Lavoiſier, und einigen anderen Mitgliedern der Königl. Akademie der Wiſſenſchaften, einige Nachricht von dieſen neuen Verſuchen, und den darauf gegründeten Meinungen. Sie erwiderten, daß ſie ſchon etwas von dieſen Verſuchen gehört hätten, und vorzüglich, daß D. Prieſtley ſie wiederholt hätte. Sie zweifelten zwar gar nicht, daß ſolchergeſtalt eine anſehnliche Menge Waſſer möchte erhalten werden konnen, aber ſie hielten ſich überzeugt, das ſie keineswegs dem Gewichte nahe käme, das die beiden angewandten Luftarten gehabt hätten; deßhalb wäre jenes nicht anzuſehen, als das aus den zwei Luftarten gebildete oder erzeugte Waſſer, ſondern es wäre vorher in den Luftarten enthalten und damit verbunden geweſen, und würde nur während der Verbrennung abgeſetzt. Dieſe Meinung hegte ſowohl Herr Lavoiſier, als die

n Maßstabe angestellt. Ich will hier die Resultate der französischen Che- Bestätigung der Zusammensetzung des Wassers.
ker kurz zusammenstellen. In dem von La Place und Lavoisier
rgenommenen Versuche betrug die Menge des erhaltenen Wassers 5 Drach-

---

übrigen Herren, die sich von diesem Gegenstande unterhielten; doch da der Versuch selbst ihnen unter allen Gesichtspunkten sehr merkwürdig schien, so ersuchten sie sämmtlich Herrn Lavoisier, der alle die dazu nöthigen Verrichtungen schon hatte, ihn sobald als möglich etwas im Großen zu wiederholen. Dies Verlangen erfüllte er den 24. Juni 1783 (wie er im neuesten Bande der Pariser Denkschriften anführt). Nach Herrn Lavoisier's eigener Erzählung seiner Versuche erhellet hinlänglich, daß er damals noch nicht die Meinung gehegt hat, daß das Wasser aus dephlogistisirter und brennbarer Luft bestände: denn er erwartete vielmehr, daß eine Art Säure aus der Verbindung entstehen würde. — Ueberhaupt kann man auch Herrn Lavoisier nicht überführen, irgend etwas der Wahrheit zuwider vorgebracht zu haben; ob er aber nicht einen Theil der Wahrheit verschwiegen habe, das möchte weniger zu leugnen stehen. Denn er sollte eingestanden haben, daß ich ihm einige Tage vorher von Herrn Cavendish's Versuchen Nachricht gegeben hatte: anstatt dessen scheint der Ausdruck: »il nous apprit« die Idee erregen zu sollen, daß ich dies nicht eher, als an dem Tage gethan hätte. Ebenso hat Herr Lavoisier einen sehr wesentlichen Umstand übergangen, daß nämlich der Versuch dem zufolge, was ich erzählt hatte, angestellt sei: er sollte auch öffentlich angezeigt haben, nicht daß Herr Cavendish erhalten hätte »une quantité d'eau très sensible«, sondern daß das Wasser dem Gewichte der beiden Luftarten zusammengenommen gleich sei; ferner hätte er auch hinzufügen sollen, daß ich ihn mit Herrn Cavendish's und Watt's Folgerungen bekannt gemacht hatte, daß nämlich Wasser, und nicht eine Säure, oder irgend ein anderes Wesen, aus der Verbindung des Brennbaren in der entzündlichen Luft mit der dephlogistisirten durch die Verbrennung entstünde. Jene Folgerungen aber bahnten unmittelbar den Weg zu Herrn Lavoisier's gegenwärtiger Theorie, die vollkommen mit der von Herrn Cavendish übereinkommt; nur daß sie Herr Lavoisier seiner alten, das Phlogiston verbannenden, Hypothese anpaßte. Hrn. Monge's Experimente (von welchem Herr Lavoisier spricht, als wenn es ungefähr um dieselbe Zeit gemacht wäre) wurden wirklich nicht eher angestellt, als ziemlich lange, ich glaube wenigstens zwei Monate später, als Herrn Lavoisier's seine, und bloß wurden sie nach den davon erhaltenen Nachrichten angeordnet. Der Verlauf dieser ganzen Geschichte wird Sie gewiß überzeugen, daß Herr Lavoisier (anstatt auf die Entdeckung durch die Verfolgung der Versuche geleitet zu werden, die er und Herr Bucquet im Jahre 1777 anzustellen anfingen) bewogen wurde, von Neuem dergleichen Versuche anzustellen, bloß durch die Nachrichten, die er von mir und von unseren englischen Versuchen erhielt, und daß er wirklich nichts entdeckte, was ihm nicht vorher, als schon in England ausgemacht und erwiesen, angezeigt war.«

Erklärung der Zuſammenſetzung des Waſſers

men. Bei Monge's Verſuch wogen die zu verbrennenden Luftarten 3 Unzen, 6 Quentchen, 27 Gran, das gebildete Waſſer 3 Unzen, 2 Quentchen, 45 Gran; nach Abzug des unverbrannt gebliebenen Reſiduums ergab ſich ein Deficit von 1 Quentchen 26 Gran. Bald darauf machten Lavoiſier und Meusnier einen Verſuch, wo 5 Unzen, 4 Quentchen, 49 Gran trocknes Sauerſtoffgas und 5 Quentchen 58 Gran trocknes Waſſerſtoffgas angewandt wurden; übrig blieben nach der Verbrennung 6 Quentchen 24 Gran gemiſchtes Gas, verbrannt alſo waren 5 Unzen, 4 Quentchen und 11 Gran Gas und das erhaltene Waſſer wog 5 Unzen, 4 Quentchen und 41 Gran. — Hierauf ſtellten auch Fortin und Lefèvre einen Verſuch an, mit 254 Quentchen, 10 Gran Sauerſtoff und 66 Quentchen, 4 Gran Waſſerſtoff. Sie erhielten 279 Quentchen, 27 Gran Waſſer, und der unverbrannte gasförmige Rückſtand wog 30 Quentchen, 23 Gran. Endlich ſtellten Fourcroy, Seguin und Vauquelin 1790 einen Verſuch an, wo 25582 Cubikzolle Waſſerſtoff, im Gewicht von 1039,358 Gran, und 12457 Cubikzolle Sauerſtoff, im Gewicht von 6209,869 Gran, verbrannt wurden, alſo im Ganzen 12 Unzen, 4 Quentchen und 49 Gran Gas. Das erhaltene Waſſer betrug 12 Unzen, 4 Quentchen und 45 Gran.

Den analytiſchen Beweis für die Zuſammengeſetztheit des Waſſers führte Lavoiſier gleichfalls noch 1783. Sage hatte ihm eine Wahrnehmung von Haſſenfratz, Stouth und d'Hellancourt, Zöglingen der Ecole des mines, mitgetheilt, daß ſich brennbare Luft entwickle, wenn man glühendes Eiſen in Waſſer unter einer Glocke ablöſche; daraus entſprang Lavoiſier's Verſuch, Waſſerdämpfe über glühendes Eiſen zu leiten, und ſo zu zerlegen.

Mitwirkung der qualitativen Zuſammenſetzung des Waſſers.

Die Zuſammenſetzung des Waſſers war weit früher in Bezug auf das Volumverhältniß der Beſtandtheile annähernd richtig erkannt, als in Bezug auf das Gewichtsverhältniß. Die größere Schwierigkeit, das ſpecifiſche Gewicht des reinen Waſſerſtoffs genau zu beſtimmen, war die Urſache davon. Auf Cavendiſh's richtige Beſtimmung, wieviel atmoſphäriſche Luft ein beſtimmtes Volum Waſſerſtoff zum Verbrennen braucht, habe ich ſchon oben (Seite 267) aufmerkſam gemacht. Lavoiſier's erſte Angabe war (1783), das Waſſer ſei dem Volum nach aus 12 Sauerſtoff auf 22,9 (richtig 24) Waſſerſtoff, dem Gewichte nach aus 86,9 Sauerſtoff auf 13,1 Waſſerſtoff (richtig 88,89 auf 11,11) zuſammengeſetzt. Aus ſeinem bald darauf gemeinſchaftlich mit Meusnier angeſtellten Verſuche folgerte er, das Waſſer

ſtehe aus 85 Gewichtstheilen Sauerſtoff auf 15 Gewichtstheile Waſſerſtoff. Ermittelung quantitative ſammenſetz Waſſers
ourcroy, Vauquelin und Seguin fanden 1790 das Volumver- ltniß der Beſtandtheile zu 12457 Sauerſtoff auf 25582 (richtig 24914) laſſerſtoff. Das Volumverhältniß dieſer beiden Beſtandtheile des Waſſers mittelten endlich richtig Humboldt und Gay-Luſſac 1805. Das ewichtsverhältniß beſtimmte, richtiger als ſeine Vorgänger, Theodor von auſſure 1807 zu 12,59 Waſſerſtoff auf 87,41 Sauerſtoff; nachher ſtimmten es Biot und Arago zu 11,72 auf 88,28, Gay-Luſſac zu 3,27 auf 86,73; Berzelius' und Dulong's Verſuche (1820) und r neueren Unterſuchungen ſtellten endlich auch dieſes Verhältniß feſt.

Die Zerlegung des Waſſers bei der Löſung von Eiſen, Zink und ähn- hen Metallen in Schwefel- oder Salzſäure wurde gleich nach der Ent- ckung der Zuſammenſetzung jenes Körpers erkannt. Ich habe oben (Seite 53 f.) angeführt, wie man früher das ſich hier entwickelnde Waſſerſtoffgas s aus dem Metall herſtammend betrachtete; Hales im Gegentheil hob ſeinen Vegetable Staticks (1727) die Wahrnehmung hervor, daß bei m Erhitzen von Säuren, namentlich Salpeterſäure und Salzſäure, ſich nicht haltend Luft zu entwickeln ſcheint, ſondern das Waſſer ſpäter aus der pneuma- chen Geräthſchaft in die Retorte, wo die Säure erhitzt wurde, eindringt, und ſchloß, daß die Säuren Luft einſaugen, und meinte, dieſe Luft werde wahr- ſcheinlich bei der Auflöſung der Metalle in dieſen Säuren wieder frei; er itete alſo das ſich hier entwickelnde Gas von der Säure ab. — Doch war on lange bekannt, daß ſich Luft bei der Löſung von Eiſen in Schwefel- ure hauptſächlich dann entwickelt, wenn man Waſſer zuſetzt; Baſilius alentinus ſchreibt ſchon dieſen Zuſatz von Waſſer ausdrücklich vor, ab allen folgenden Chemikern war dieſer Umſtand gleichfalls bekannt. Sie klärten ihn in ſehr verſchiedener Weiſe. N. Lemery meinte 1700 dar- ber: Afin que l'ebullition (die Gasentwicklung), les fumées et la disso- ution soient plus fortes, il est nécessaire de mêler de l'eau avec esprit de vitriol; car si cet esprit étoit pur et qu'il n'eût point été layé et étendu par l'eau: ses pointes à la verité s'attacheroient à limaille de fer, mais elles y seroient serrées et pressées l'une con- e l'autre, en sorte qu'elles n'auroient point leur mouvement libre our agir suffisamment, et il ne se feroit point de fulmination (Ent- icklung und Entzündung von Gas). Anders erklärte die Nothwendigkeit nes Zuſatzes von Waſſer Cavendiſh (vgl. Theil I. Seite 232). Nach Erklärung Waſſerſtoffe lung bei L von Meta

rklärung der
ſerſtoffentwick-
g bei Löſung
n Metallen.

der Entdeckung der Zuſammenſetzung des Waſſers war La Place der Erſte, welcher auf den Gedanken kam, das Waſſer möge bei der Wirkung der Säuren auf die Metalle zerlegt werden, wenn ſich brennbare Luft dabei entwickle; dieſe Idee theilte er noch 1783 an Lavoiſier mit, in deſſen Abhandlung über die Zerlegung des Waſſers (in den Pariſer Memoiren für 1781) ſie veröffentlicht wurde.

rlegung des
ſers durch Elek-
tricität.

Die Zerlegung des Waſſers durch Reibungselektricität entdeckten Deimann und Paets van Troostwyk 1789, die durch galvaniſche Nicholſon und Carlisle 1800.

ſung der Waſ-
ldung bei der
rennung von
eingeiſt u. a.

Mit der Erkenntniß der Zuſammenſetzung des Waſſers hatte man nun auch ein Reagens auf den Waſſerſtoffgehalt der Körper gewonnen; Lavoiſier zeigte ſogleich 1783, im Weingeiſte müſſe Waſſerſtoff ſein, denn bei dem Verbrennen bilde er Waſſer, was nicht Abgeſchiedenes ſein könne, da man mehr Waſſer erhalte, als der angewandte Weingeiſt gewogen habe. — Dieſe Waſſerbildung bei der Verbrennung organiſcher Subſtanzen war ſchon viel früher bemerkt worden, aber unerklärt geblieben. C. J. Geoffroy hatte die Waſſerbildung aus verbrennendem Weingeiſte 1718 beſchrieben; aber viel genauer ging Boerhave 1732 auf die Unterſuchung dieſer Erſcheinung ein. Er verbrannte Weingeiſt, welcher durch langſame Deſtillation über Potaſche rectificirt worden war, unter einem großen gläſernen Helm, und erhielt viel Waſſer. An haec aqua in alcohole prius haeserit, nulla, nisi hac, arte separabilis? fragte er nun; an vis ignis comburens alcohol in aquam puram vera commutatione converterit? an aër inter ardendum hanc aquam suppeditaverit? alia dein exempla docebunt a prudentibus instituenda. Boerhave blieb bei der Thatſache ſtehen, und drückte dieſe zuletzt in einer Art aus, welche Aufmerkſamkeit verdient, da ſie von derjenigen nicht viel verſchieden iſt, in welcher ſpäter die erſte Entdeckung der Bildung des Waſſers angegeben wurde; unter pabulum ignis verſtand Boerhave ungefähr, was Stahl und ſeine Anhänger Phlogiſton nannten (vgl. Seite 117), und über das Factum der Waſſerbildung äußerte er ſich: Pabulum ignis, igne consumtum, aquam relinquit.

rſuche gegen
Zuſammen-
ng des Waſſers,
Widerlegung
derſelben.

Alle dieſe Anwendungen der Erkenntniß, daß das Waſſer aus Waſſerſtoff und Sauerſtoff beſtehe, ja dieſe Anſicht über die Zuſammenſetzung des Waſſers ſelbſt, wurden keineswegs ſogleich allgemein anerkannt, ſondern ſie

hren heftigen Widerspruch von 1784 an bis gegen das Ende des vori- Jahrhunderts. Mit der Erkenntniß der Zusammensetzung des Was- wurde das letzte Hinderniß hinweggeräumt, an welches die antiphlogi- he Theorie bisher noch angestoßen war (vgl. Seite 154 dieses Theils); Anhänger des ältern Systems aber suchten dieses Hinderniß gegen die neue e so lange als möglich in Kraft zu halten, und sie bestritten hartnäckig, daß das sser aus Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt sei. Die Versuche, welche Wahrheit anzeigten, wurden in der vielfältigsten Weise gedeutet; jeder Ne- mstand, jede secundäre Erscheinung wurde beachtet, um die Schlußfolge- g, welche für die Antiphlogistiker so günstig war, wankend zu machen. einfachsten war es, die Richtigkeit der Thatsachen, aus welchen diese hlußfolgerung hervorging, geradezu zu leugnen; so z. B. behaupteten zwei eriner Aerzte, Giorgi und Cioni 1785, bei der Einwirkung von sserdampf auf glühendes Eisen entstehe gar kein brennbares Gas, son- n eine Luft, welche aus gemeiner und dephlogistisirter (Sauerstoff) bestehe, s Klaproth 1786 widerlegte. — Einen größern momentanen Erfolg ten die Versuche, jene Thatsachen theilweise zuzugestehen, sie nach phlo- istischen Grundsätzen zu erklären, und der entgegengesetzten Erklärungsweise nwürfe zu machen. Die hauptsächlichsten Ansichten dieser Art, welche die logistiker gegen die Lehre von der Zusammensetzung des Wassers geltend machen suchten, bestanden in der Ausflucht, es werde bei der rbrennung des Wasserstoffs kein Wasser erzeugt, sondern nur das in Gasen enthaltene, an sich elementare, Wasser abgeschieden, und in Behauptung, es bilde sich bei der Verbrennung des Wasserstoffs rhaupt etwas Anderes als Wasser, es bilde sich dabei Kohlensäure oder alpetersäure.

Widersprüche die Zusamm sequng des W und Widerle derselben

Daß das bei der Verbrennung des Wasserstoffs zum Vorschein kom- nde Wasser nicht gebildet, sondern nur abgeschieden, kein Product, sondern Educt sei, behauptete namentlich Scheele 1785. Er meinte, das uerstoffgas bestehe aus Wasser, wenig Phlogiston und einer gewissen sa- inischen Materie, und das erstere sei wohl dem Gewichte nach der bei wei- n vorherrschende Bestandtheil; das Wasserstoffgas aber enthalte nur ärme und Phlogiston, denn Wasser könne es, nach seinem geringen spe- fischen Gewichte zu urtheilen, nicht wohl enthalten. Bei der Verbrennung ider Gasarten setze sich das Wasser aus dem Sauerstoffgas ab, während lle sonst vorhandenen Bestandtheile sich zu Licht und Wärme vereinigen.

Verſprüche gegen die Zuſammenſetzung des Waſſers, und Widerlegung derſelben.

In ähnlicher Weiſe, die Uebereinſtimmung zwiſchen dem Gewichte der verbrannten Gasarten und dem gebildeten Waſſer gleich wenig berückſichtigend, äußerten ſich Prieſtley und mehrere Andere, und Erſterer namentlich behauptete noch 1800 in ſeiner Schrift: The doctrine of phlogiston established and that of the composition of water refuted, das Waſſer ſcheide ſich bei der Verbrennung des Waſſerſtoffs nur aus dieſem und dem Sauerſtoff aus, es ſei dieſen Gaſen nicht bloß beigemiſcht, ſondern ein wahrer Beſtandtheil derſelben; Waſſer ſcheine ihm bei der Bildung aller Arten von Gas, und namentlich des Waſſerſtoffs, als ihr nothwendigſter Beſtandtheil in ſie überzugehen, und ſein Gewicht mache wahrſcheinlich Alles aus, was ſich an den Gaſen durch Gewicht beſtimmen laſſe.

Was die Uebereinſtimmung zwiſchen den Gewichtsverhältniſſen angeht, ſo äußerte ſich Prieſtley, er habe nie ſo viel Waſſer dem Gewichte nach erhalten können, als die angewandten Mengen von Waſſerſtoff und Sauerſtoff betragen hätten. Ganz im Sinne der phlogiſtiſchen Theorie meinte er aber auch, es komme bei ſolchen Unterſuchungen überhaupt gar nicht ſowohl auf die Gewichtsverhältniſſe, als auf die Qualität der ſich bildenden Stoffe an. Wäre die Zuſammenſetzung des Waſſers ſo, wie man es behaupte, ſo müſſe ſich bei der Zerlegung des Waſſers ſtets Sauerſtoff und Waſſerſtoff bilden, bei der Verbindung dieſer beiden Gasarten aber nur Waſſer. Beides aber finde nicht Statt. Man könne aus Waſſer z. B. entzündliche Luft ohne Sauerſtoffgas erhalten, wenn man Waſſerdämpfe ſehr langſam über glühende Kohlen ſtreichen laſſe; es bilde ſich hierbei keine fixe Luft, alſo nichts, in was man nach der neuen Theorie Sauerſtoff annehmen könne, ſondern nur entzündliches Gas (Prieſtley hielt hier das ſich entwickelnde Kohlenoxydgas für Waſſerſtoff). — Bei der Verbrennung des Waſſerſtoffs erhalte man immer, als das eigentliche Product der Verbrennung, Salpeterſäure.

Daß dieſes Product etwas Anderes als Waſſer ſei, hatten die Phlogiſtiker ſchon ſeit 1784 behauptet. Kirwan ſuchte in dieſem Jahre gegen Cavendiſh zu erweiſen, Kohlenſäure bilde ſich bei jeder Verbrennung, alſo auch bei der des Waſſerſtoffs. Dieſe Meinung lag nahe, da Kirwan den Waſſerſtoff als Phlogiſton betrachtete, und da zugleich von Stahl's Zeiten her angenommen war, die Kohlen, welche doch bei der Verbrennung Kohlenſäure bilden, ſeien überreich an Phlogiſton. Zwiſchen Cavendiſh und Kirwan wurden in den Philosophical Transactions für 1784 mehrere Streitſchriften über dieſen Gegenſtand gewechſelt, ohne daß jedoch der

rte seine Ansicht aufgab. Noch in seinem Essay on Phlogiston (1787) Widersprüche die Zusammensetzung des W. und Widerlegung derselben
uptete er, daraus, daß sich aus brennbarer Luft und Sauerstoffgas bei Rothhitze Wasser absetze, müsse man nicht schließen, daß sich aus diesen n Gasarten stets nur Wasser bilde; bei einem geringern Grade der bilde sich im Gegentheile Kohlensäure.

Weit mehr Anhänger hatte die Ansicht, das eigentliche Resultat bei der rennung von Wasserstoff sei Salpetersäure. Priestley fand 1781, r Knallgas in kupfernen Gefäßen detoniren ließ, in den Gefäßen eine Flüssigkeit, deren chemische Natur er aber nicht bestimmen konnte; er nte sich deßhalb an Keir, welcher darin Salpetersäure und Kupfer er- te. Von dem Vorurtheile, welches dieses Resultat in ihm erzeugte, konnte Priestley nachher nie mehr lossagen. Auch Cavendish erhielt bei n Versuchen neben Wasser stets Salpetersäure, so viel, daß in einem uche dreißig Gran des sauren Wassers mit Kali neutralisirt zwei Gran peter gaben; aber er wies nach, daß die Salpetersäure von der Verbin- des Stickstoffs, womit die Knallluft stets verunreinigt war, mit dem erstoff herrührte. Er zeigte, daß wenn man möglichst reines Sauer- gas mit Wasserstoff detoniren läßt, sich nur wenig Säure bildet, deren ge aber größer wird, wenn man dem Gasgemische vor der Detonation s Stickstoff zusetzt. Auch die französischen Chemiker erhielten bei ihren suchen meist Salpetersäure, erklärten sie aber ganz mit Cavendish's icht übereinstimmend. Fourcroy, Vauquelin und Seguin fan- 1790, daß, wenn man die Verbrennung des Wasserstoffs sehr langsam sich gehen läßt, keine Salpetersäure gebildet wird. Priestley behaup- indeß fortwährend, daß die Säurebildung ein wesentlicher Erfolg der brennung des Wasserstoffs sei, und mehrere Chemiker traten seiner Mei- g bei, so z. B. Westrumb und Keir 1789; Berthollet setzte alb zu jener Zeit die Gründe auseinander, weßhalb eine solche Ansicht t zulässig ist. Die meisten Chemiker erkannten auch nachher an, daß bei der Verbrennung des Wasserstoffs zunächst nur Wasser bilde; nur iestley blieb mit Hartnäckigkeit noch 1800 dabei, Salpetersäure sei das ntliche Erzeugniß, ohne indeß jetzt noch Anhänger zu finden.

So erschienen die hauptsächlichsten Hindernisse hinweggeräumt, welche Anerkennung, das Wasser sei aus Wasserstoff und Sauerstoff zusam- gesetzt, bisher in den Weg gestellt wurden. Allein die Ansicht, das Was- sei ein elementarer Stoff, hatte zu lange geherrscht, als daß nicht alle

Verſuche gegen Zuſammenſetzung des Waſſers, Widerlegung derſelben.

irgend erdenkbaren Ideen aufgeſtellt worden wären, wie man dieſen Satz länger vertheidigen könne. Es war um 1800 nicht mehr wohl möglich Rückſicht auf die Gewichtsverhältniſſe zu zweifeln, daß ſich Waſſer aus ſerſtoff und Sauerſtoff bildet, ohne in dieſen Gaſen als Beſtandth anderen wägbaren Subſtanzen verbunden enthalten zu ſein; man ve jetzt, die Einfachheit des Waſſers dadurch zu retten, daß man annah ſei in jenen Gaſen mit unwägbaren und ſich entgegengeſetzten Pri verbunden enthalten. Ritter verſuchte dies 1801; er goß in ein ſchenkliche Röhre concentrirte Schwefelſäure und dann in jeden S vorſichtig, um Vermiſchung zu verhüten, Waſſer. Dieſe beiden Qu ten Waſſer betrachtete er als jetzt ganz getrennt; in die eine ließ er d ſitive, in die andere das negative Polende einer galvaniſchen Säule t und jenes Waſſer verwandelte ſich in Sauerſtoffgas, dieſes in Waſſerſ Ritter ſchloß hieraus, Sauerſtoffgas ſei Waſſer mit negativer, Waſſ gas ſei Waſſer mit poſitiver Elektricität verbunden; eine Anſicht, we der raſch voranſchreitenden Erkenntniß des Galvanismus ſich bald un zeigte. In ihrer Aufſtellung ſehen wir den letzten Verſuch, die Zuſa ſetzung des Waſſers zu leugnen.

Waſſerſtoffſuperoxyd.

Die Geſchichte des Waſſerſtoffs und ſeiner wichtigſten Verbindu Waſſers, wäre hiermit für unſern Zweck hinlänglich vollſtändig g Eine kurze Angabe nur über die Entdeckung des Waſſerſtoffſuperoxyd noch folgen. Thénard entdeckte dieſen Körper 1818. Bei der U chung, wie Säuren auf Baryumſuperoxyd einwirken, glaubte er zu bilden ſich überoxydirte Säuren; bald jedoch erkannte er die Bildun neuen Verbindung aus Waſſerſtoff und Sauerſtoff, deren chemiſche halten er vollſtändig erforſchte.

Kohlenſtoff und Verbindungen deſſelben.

Einleitung

Die verſchiedenen Arten, in welchen der Kohlenſtoff vorkommt, wurden als zuſammengehörig erkannt, der Kohlenſtoff ſelbſt als Beſtandtheil vieler Verbindungen nachgewieſen, nachdem man die Zuſammenſetzung einer ſeiner Verbindungen, der Kohlenſäure, kennen gelernt hatte. Da die Bildung dieſer Säure die Reaction abgab, aus welcher man auf die Gegenwart von Kohlenſtoff überhaupt ſchließen lernte, ſo müſſen wir die Entwicklung ihrer Erkenntniß vor Allem betrachten.

Kohlenſäure

Erkenntniß derſelben.

Genauere Angaben über die Kohlenſäure findet man nicht vor dem 17. Jahrhundert. Zwar rechnet Plinius unter die spiritus letales auch die gasförmigen Ausflüſſe an ſolchen Orten, wo ſich aus der Erde Kohlenſäure entwickelt, ohne indeß an die Exiſtenz einer beſondern Luftart zu denken. Die Efferveſcenz von milden Alkalien mit Säuren war lange bekannt (vergl. Seite 8 und 25), ohne daß die hier entſtehende Luft als eine eigenthümliche betrachtet wurde; ebenſo wenig wurde der Erzeugung einer beſondern Luftart bei der Verbrennung und der Gährung Beachtung geſchenkt. Bei den arabiſchen Chemikern und bei den erſten Alchemiſten des Abendlandes kommt gleichfalls meines Wiſſens Nichts vor, was für die ſpecielle Geſchichte der Kohlenſäure Wichtigkeit hätte. Einen Ausgangspunkt, von welchem aus ſpäter viel für die Unterſuchung dieſes Körpers gethan wurde, finden wir zuerſt bei Libavius angedeutet: die Beachtung einer eigenthümlichen Subſtanz in den ſäuerlichen Mineralwaſſern. Er nennt in ſeiner Schrift de judicio aquarum mineralium (1597) als die Urſache des ſauren Geſchmacks der Säuerlinge bald die Bildung einer ſolchen Säure, welche durch Fäulniß entſtehe, bald den Gehalt an mineraliſchen Säuren;

Libavius

Kenntniß der Kohlenſäure.

die Säure der erſtern Art wird von ihm als ein Spiritus bezeichnet. Er macht auf die große Flüchtigkeit dieſes Spiritus aufmerkſam, und ſcheint zu glauben, daß er als begeiſtendes Princip in dem Waſſer enthalten ſei, und nicht als ein ponderabler Beſtandtheil. — So dürftig iſt die Kenntniß der Kohlenſäure bis zu dem 17. Jahrhundert.

Helmont.

Viel beſtimmtere Erfahrungen über dieſen Gegenſtand zeigte bald darauf van Helmont. Unter den verſchiedenen Luftarten, welche er als Spiritus sylvestris oder Gas sylvestre bezeichnete (vgl. Theil I. Seite 121), iſt es namentlich das kohlenſaure Gas, welches er häufig ſo nannte und worüber er die meiſten Beobachtungen anſtellte. Dieſes Gas entwickelt ſich nach ihm aus kalkigen Subſtanzen und Alkalien mit Säuren: Acetum dum lapides cancrorum solvit, eructatur spiritus sylvester. Es entwickelt ſich aus brennenden Kohlen: Carbo et universaliter corpora, quaecunque immediate non abeunt in aquam, necessario eructant spiritum sylvestrem. Ex LXII libris carbonis querni una libra cineris conflatur. Ergo LXI librae residuae sunt ille spiritus sylvestris. Es entwickelt ſich bei der Gährung und findet ſich deßhalb in Kellern; es iſt die Luft, welche in der Hundsgrotte und an anderen Orten ſich als erſtickende zeigt; endlich kommt es in den Säuerlingen (von Spaa) vor: Spadanae spiritus acidi, ex embryonato sulphure enati, bullas atque sylvestre gas excitant, ac tandem se vasi effigunt. Van Helmont wußte von dieſer Luftart, daß ſie auf Thiere erſtickend und auf die Flamme verlöſchend wirkt.

Die chemiſche Kenntniß der Kohlenſäure wurde in der nächſten Zeit nach van Helmont nur wenig erweitert. Wren's und J. Bernoulli's Verſuche, deren ich ſchon Seite 180 f. erwähnt habe, zeigten zwar, daß ſich aus gährenden Flüſſigkeiten und aus milden Alkalien und Kreide durch Säuren ein luftförmiger Körper entwickeln läßt, ohne jedoch die chemiſchen Eigenſchaften deſſelben näher zu beſtimmen. Genauere Angaben machte Fr.

Hoffmann.

Hoffmann über die Eigenſchaften der in Mineralwaſſern vorkommenden Kohlenſäure, in mehreren ſeiner kleinen Abhandlungen über einzelne Geſundbrunnen; dieſe Luftart heißt bei ihm (vgl. unten die verſchiedenen Benennungen) am häufigſten Principium spirituosum oder Spiritus mineralis. Sie entwickelt ſich aus dem Mineralwaſſer in Blaſen, und zwar manchmal ſo heftig, daß ſie die Gefäße, worin jenes eingeſchloſſen iſt, zerſprengt: Sunt hae bullulae nihil aliud, quam subtilissima illa aetherea sub-

ntia, aquae poros incolens. — Idem quoque spirituosus elasticus her in causa est, cur vitra vel lagenae angustioris orificii, acidulis itus repletae, si arctius obturentur, saepius diffringi soleant. Hoff- nn hält dieſe Luftart für eine ſchwache Säure, weil ſie blaue Pflanzenfarben ert (rationem hujus phaenomeni si inquirimus, procul dubio haec gerenda erit, quod spiritus mineralis indolis fuerit acidiusculae); weiß, daß ſie das Eiſen in den Stahlwaſſern aufgelöst enthält, welches etall bei dem Entweichen jener flüchtigen Säure niederfällt (exhalante rituoso elemento, ad ima defertur levissimus et tenuissimus croceus vis. Generosum enim illud principium, quum scobem illam martem compedibus suis intra aquarum nexum detineat, discessu suo, aquae vehiculum haec deserat, efficit).

Erkennung d Kohlenſäure Fr. Hoffmann

Hales (vgl. Seite 182) erhielt in mehreren ſeiner Verſuche Kohlenre, ohne dieſe jedoch von der gemeinen Luft zu unterſcheiden. Er bemerkte, ß das Waſſer der Sauerbrunnen viel mehr Luft in ſich enthalte, als geöhnliches Waſſer, und glaubte, jene verdanken dieſem größern Gehalt an ſt ihren eigenthümlichen Geſchmack. Auch Boerhave unterſchied 1732 s Gas sylvestre von der gemeinen Luft nur nach der erſtickenden Wirng des erſtern. Ebenſo verwechſelte beide der Franzoſe Venel (ſpäter rofeſſor in Montpellier), welche 1750 zwei Abhandlungen über die Säuerge vor der Pariſer Akademie las. Er behauptete gegen Hoffmann, in n Sauerbrunnen ſei Nichts, was den Namen einer Säure verdiene; ihre sgezeichneten Eigenſchaften erhalten ſie nach ihm nur durch ihren großen ehalt an Luft, und dieſe hielt Venel für identiſch mit der atmoſphäriyen. Nicht in der Abſicht, eine beſondere Art von Luft mit Waſſer zu verden, ſondern nur der bequemern Operation wegen, ſchlug Venel vor, laſſer in der Art mit Luft zu ſättigen und künſtliche Säuerlinge zu berein, daß man gleiche Theile Soda und Salzſäure in einem ſogleich zu verließenden Gefäße mit Waſſer zuſammenbringe.

Die Anſichten, welche Venel hier entwickelt hatte, fanden in verſchiener Art Widerſpruch; Einige behaupteten, der Geſchmack der Säuerlinge mme nicht von der darin enthaltenen Luft; Andere, dies ſei zwar der Fall, er dieſe Luft ſei von der gemeinen Luft verſchieden. Zu den Erſteren gerte Demachy, welcher in ſeinen Anmerkungen (1757) zu Juncker's Conspectus Chemiae meinte, es ſei eine falſche Hypotheſe, als Urſache nes Geſchmacks einen Körper zu betrachten, der vollkommen geſchmack-

Kenntniß der Kohlenſäure.

los ſei; niemals könne die alleinige Beimiſchung von Luft einen Körper ſauerſchmeckend machen. Gründlichere Kenntniſſe über den eigentlichen Beſtandtheil der Sauerbrunnen, obgleich ſie nicht urſprünglich in dieſer

Black.

Richtung gehalten waren, verbreiteten Black's Arbeiten über die Kohlenſäure (1757). Wie er dieſes Gas als einen Beſtandtheil der milden Alkalien erkannte, haben wir ſchon in der Geſchichte der Anſichten über die Kauſticität (Seite 32 ff. dieſ. Theils) betrachtet. Black zeigte, daß dieſe Luftart von der gemeinen Luft, was chemiſche Eigenſchaften und Wirkungen auf Athmen und Verbrennung angeht, verſchieden iſt; daß dieſelbe Luftart, welche er aus kohlenſauren Alkalien durch Säuren entbinden kann, ſich auch bei der Gährung, bei der Verbrennung von Kohlen und bei dem Athmen bildet. Als das hauptſächlichſte Kennzeichen dieſer Luftart betrachtete Black ihr Vermögen, mit Alkalien und mit Kalk Verbindungen einzugehen, und namentlich den letztern aus dem Kalkwaſſer niederzuſchlagen (die Bildung von Kohlenſäure bei dem Athmen bewies er z. B., indem er die Luft durch ein Glasrohr ausathmete, welches in Kalkwaſſer tauchte, wo ein Niederſchlag entſtand); von dieſem Vermögen, an Alkalien ſich binden zu laſſen, nannte Black dieſe Luftart gebundene Luft, fixe Luft; er ſprach überdieß noch aus, daß ſie die Alkalien bis zu einem gewiſſen Grade neutraliſirt, alſo in einiger Hinſicht die Eigenſchaften einer Säure hat.

Dieſe Unterſuchung Black's, der Grundſtein unſerer Kenntniſſe über die Kohlenſäure, wurde nun raſch vervollſtändigt. Daß einige Chemiker, welche Black's Anſichten über die Kauſticität theilten, doch die fixe Luft für nicht weſentlich von der atmoſphäriſchen verſchieden hielten, habe ich bereits (Seite 184) erwähnt. Unter Denjenigen, welche zunächſt zur Anerkennung der fixen Luft als eines eigenthümlichen Körpers hinwirkten, iſt Macbride*) hervorzuheben, deſſen Experimental Essays über dieſen Gegenſtand 1764 erſchienen. Er unterſuchte genauer die Bildung der fixen Luft bei der Gährung oder Fäulniß vegetabiliſcher und thieriſcher Subſtanzen; er wies nach,

*) David Macbride, geboren 1726, ſtarb als berühmter Wundarzt zu Dublin 1778. Seine Experimental Essays on the following subjects: 1) On the fermentation of alimentary mixtures; 2) On the nature and properties of fixed air; 3) On the respective powers and manner of acting of the different kinds of antiseptics; 4) On the scurvy, with a proposal for trying new methods to prevent or cure the same at sea; 5) On the dissolvent power of quick-lime (1764) wurden 1766 in das Franzöſiſche und 1770 in das Deutſche überſetzt.

daß im frischgelassenen Blute Kohlensäure befindlich ist. Indem er die Fäul- Erkenntni
niß als auf einer Entwicklung von fixer Luft beruhend betrachtete, erklärte er Kohlensä
die zerstörende Wirkung des Aetzkalks auf thierische Körper, weil dieser durch seine Verwandtschaft zur fixen Luft ihre Bildung, also Fäulniß, in hohem Grade befördere. Daß die fixe Luft im Gegentheil fäulnißwidrig wirkt, erkannte er zuerst. Vollständiger als Black, welcher schon aus dem allmäligen Mildwerden des gebrannten Kalks an der Luft auf einen Gehalt der Atmosphäre an fixer Luft geschlossen hatte, bewies Macbride auch diese Wahrheit, auf Versuche mit Kalk und mit ätzenden Alkalien gestützt.

Auf Macbride folgte Cavendish (1766), dessen Versuche über Cavend
diesen Gegenstand schon im I. Theile, Seite 232, Besprechung fanden. Was man bisher über die fixe Luft erkannt hatte, diente jetzt auch zur besseren Einsicht in die Bestandheile der Mineralwasser. Cavendish bewies 1767, daß die fixe Luft zwar Kalk und Bittererde aus ihrer Auflösung in Wasser fällt, in größerer Menge vorhanden aber diesen Niederschlag wieder auflöst; er erklärte so, wie sich diese Erden in natürlich vorkommenden Wassern vorfinden können, und weßhalb sie sich bei dem Kochen niederschlagen. Der Engländer Lane zeigte 1769 (was schon Fr. Hoffmann geglaubt hatte), daß die fixe Luft in den Stahlwassern das Auflösungsmittel des Eisens ist, und er fand, daß das mit solcher Luft gesättigte Wasser auch das Zink auflöst.

Eine vollständigere Geschichte der fixen Luft gab nun (1774) Berg- Bergm
man. Er nannte diesen Körper von seinem Vorkommen in der Luft acidum aëreum, Luftsäure. Er wies nach, daß in der Atmosphäre keine Schwefelsäure enthalten ist (was Stahl [vergl. Seite 196] behauptet hatte); reines Alkali, welches vier Jahre lang der Luft ausgesetzt gewesen war, hatte keine Spur von Schwefelsäure aufgenommen. Er bewies überzeugend, daß das in den milden Alkalien enthaltene Gas eine Säure ist; er wiederholte die Versuche über die Auflösungskraft, welche dieses Gas in Wasser gelöst auf Eisen, Zink, Mangan, kohlensauren Kalk und kohlensaure Bittererde ausübt. Er schrieb dem Gehalte an diesem Gase den erfrischenden Geschmack der Sauerbrunnen zu. Er führte den Beweis, daß dieses Gas in der Atmosphäre vorhanden ist, durch die Beobachtungen, daß die ätzenden Alkalien und gebrannter Kalk an der Luft milde werden, daß Kieselerde, in Kali aufgelöst, sich an der Luft allmälig abscheidet, daß hier, mit einem Worte, dieselben Wirkungen langsam eintreten, welche man durch

[illegible] der [illegible]. Zuleiten von vielem kohlensauren Gase schneller hervorbringen kann; er rechtfertigte so die Bezeichnung Luftsäure, womit er jenes Gas belegte. Er untersuchte die Ursache des Kohlensäuregehaltes der Atmosphäre, und glaubte sie hauptsächlich in dem Athmungsproceß zu finden.

Auch Priestler beschäftigte sich zu jener Zeit (von 1767 an) mit der Untersuchung der Kohlensäure; seine Versuche gingen im Anfange hauptsächlich darauf, die beste Methode zur Sättigung des Wassers mit diesem Gase aufzufinden; was er später darüber äußerte, findet seinen Platz besser bei der unten folgenden Betrachtung der Ansichten über die Constitution der Kohlensäure. — Lavoisier's Untersuchung über diesen Körper in seinen Opuscules physiques et chymiques (1774) diente zur Bestätigung der Black'schen Lehre.

Das Vorstehende zeigt, wie die Kohlensäure als ein eigenthümlicher Körper erkannt wurde. Bis zu 1823 kannte man sie nur im gasförmigen Zustande; in diesem Jahre condensirte sie Faraday zu einer Flüssigkeit, zu einem festen Körper Thilorier 1835.

[illegible]nnungen. Ehe ich über die theoretischen Ansichten über die Constitution der Kohlensäure berichte, will ich noch die verschiedenen Benennungen derselben hier zusammenstellen. Außer den Namen Spiritus sylvestris oder Gas sylvestre heißt das kohlensaure Gas bei van Helmont manchmal auch Gas carbonum, vinorum, uvarum, musti u. s. w. Bei Fr. Hoffmann heißt es Principium spirituosum und Spiritus mineralis, seltener Spiritus sulphureus, aethereus oder elasticus. Die Benennungen als fixe Luft durch Black, und als Luftsäure durch Bergman wurden schon oben angeführt. Unter den vielen anderen Namen, welche um 1780 für dieses Gas vorgeschlagen wurden, hebe ich hier noch folgende hervor. Von dem Ursprunge desselben nannte es der Engländer Keir in seinem Treatise on the various Kinds of Gases (1777) Calcareous Gas, Kalkgas, der Franzose Bucquet (1773) acide crayeux, Kreidesäure. Für diese letztere Benennung erklärte sich auch Lavoisier in seiner Abhandlung über das Athmen der Thiere (1777). Sehr oft findet man diese Luftart aber auch als mephitische bezeichnet, und die Unbestimmtheit dieses Namens macht eine genauere Besprechung nothwendig. Mephitis hieß bei den Römern jede schädliche und erstickende Ausdünstung aus der Erde. Daher wurden die (Kohlensäure enthaltenden) Ausdünstungen in der Nähe der Vulcane Mofetten genannt; Lavoisier wandte diese Benennung auch auf das Stickgas

an (vergl. Seite 205). Es trat jetzt eine große Verwirrung in der Bedeutung des Namens: »mephitiſche Luft« ein; Einige bezeichneten damit das Stickgas, mehrere noch das Kohlenſäuregas, welches namentlich Guyton de Morveau (1782) als acide mephitique benannte. Morveau ſchlug vor, alle kohlenſaure Salze gemeinſam Mephites zu nennnen, und z. B. das Mephite de potasse von dem Mephite d'ammoniaque zu unterſcheiden. Bei anderen Schriftſtellern, namentlich mehreren Deutſchen um 1780, bedeutet hingegen Mephitis jede unathembare Luftart, und da wird das kohlenſaure Gas als Mephitis vinosa von dem Waſſerſtoffgas als Mephitis inflammabilis unterſchieden. Der vielfachen Verwechſelungen, die hieraus, namentlich für das Stickgas und die Kohlenſäure, hervorgingen, habe ich ſchon Seite 215 f. erwähnt. Ihnen wurde vorgebeugt, als Lavoiſier in ſeiner Abhandlung über die Entſtehung der Luft, welche man bisher als fixe Luft oder Kreideſäure benannt habe (in den Pariſer Memoiren für 1781 publicirt, aber erſt nach der Entdeckung der Beſtandtheile des Waſſers, nach 1783, ausgearbeitet), den Namen acide carbonique oder Kohlenſäure vorſchlug, welcher ſpäter in die antiphlogiſtiſche Nomenclatur aufgenommen wurde. Benennung Kohlenſ

Die Kohlenſäure ſcheint man zuerſt für etwas Schwefliges gehalten zu haben, wie man denn früher jede unbekannte Säure auf die Schwefelſäure zu beziehen ſuchte. Darauf deutet hin des van Helmont oben (Seite 280) angeführter Ausſpruch, daß das Gas der Mineralwaſſer dem Schwefel ſeinen Urſprung verdanke; darauf deutet hin Fr. Hoffmann's Benennung der Kohlenſäure als Spiritus sulphureus. Stahl meinte, der eigenthümliche Beſtandtheil der Säuerlinge ſei keine Schwefelſäure, ließ aber die Natur deſſelben unbeſtimmt, und rechnete ihn im Allgemeinen den Mineralſalzen zu; in ſeinem Specimen Becherianum (1702) ſagt er: Accenseri salibus mineralibus summo jure debet sal illud, quod acidulis multum favet, compositae potius quam nude acido sulphureae seu vitriolicae indolis. Oben ſchon ſahen wir (Seite 281), wie ſpäter dieſes Gas als von der gemeinen Luft nicht weſentlich verſchieden betrachtet wurde. Anſichten über ſeine Conſtitution wurden erſt wieder ſeit 1770 etwa geäußert; Black und Cavendiſh hatten ſich bei ihren Arbeiten (1755 und 1766) hierüber nicht ausgeſprochen. Wenig Beachtung verdient die Meinung, welche Sage 1773 geltend zu machen ſuchte, daß die Kohlenſäure Salzſäure ſei, die durch Phlogiſtiſirung Luftgeſtalt erhalten habe, und daß hierauf die ſauren Eigenſchaften jenes Körpers beruhen; nach ihm könnte Anſichten ü Conſtitut

Reduction der Kohlenſäure.

man Salzſäure in Kohlenſäure umändern, wenn man die erſtere durch Deſtillation über Sand, der mit Oel getränkt ſei, phlogiſtiſirte.

Lavoiſier's Entdeckung ihrer Beſtandtheile.

Gleich nach der Entdeckung des Sauerſtoffs ſprach Lavoiſier die Anſicht über die Natur der Kohlenſäure aus, welche noch als richtig anerkannt iſt. In ſeinem (um Oſtern 1775 der Akademie vorgeleſenen) Mémoire sur la nature du principe, qui se combine avec les métaux pendant leur calcination beſchreibt er, wie Queckſilberoxyd für ſich erhitzt Sauerſtoffgas entwickelt, mit Kohle erhitzt hingegen Kohlenſäuregas. Er bemerkt am Ende ſeiner Abhandlung, aus dieſem Verſuche gehe hervor, daß das kohlenſaure Gas das Reſultat der Verbindung von Kohle mit dem zum Athmen tauglichen Theil der Atmoſphäre ſei. Dieſe Behauptung wiederholte er in ſeiner Abhandlung über den Pyrophor (1777). In der Abhandlung über die Wärme, welche von Lavoiſier und La Place gemeinſchaftlich 1783 der Akademie vorgelegt wurde (ſie ſteht in den Memoiren derſelben für 1780), wird das quantitative Verhältniß der Beſtandtheile der Kohlenſäure zuerſt angegeben, jedoch undeutlich. 1 Gewichtstheil Kohle ſoll 3,3167 Sauerſtoff bei dem Verbrennen verzehren, und 3,6715 Kohlenſäure bilden (es iſt nicht angegeben, wohin der übrige Kohlenſtoff komme); 10 Gewichtstheile Kohlenſäuregas enthalten 9 Theile Sauerſtoff und 1 Theil eines Elements, welches die Kohle liefere; doch ſei dieſes nur eine ungefähre Beſtimmung. In der Abhandlung über die Zerlegung des Waſſers (im Herbſte 1783 der Akademie vorgeleſen, in den Memoiren für 1781 gedruckt) beſchreibt Lavoiſier einen Verſuch, wo er eine beſtimmte Menge von Kohle durch Erhitzen mit Mennige verbrannte; er folgerte daraus, die Zuſammenſetzung der Kohlenſäure ſei 72,1 Sauerſtoff auf 27,9 Kohle (richtig 72,7 auf 27,3). In einer ſpätern Abhandlung über die Kohlenſäure, welche in demſelben Jahrgange der Memoiren publicirt wurde, gaben die Verſuche für das Verhältniß ihrer Beſtandtheile 23,5 bis 28,9 Kohlenſtoff auf 76,5 bis 71,1 Sauerſtoff; Lavoiſier nahm das Verhältniß 28 zu 72 als das annähernd richtigſte. Dieſes letztere Verhältniß legte auch Lavoiſier ſeinen Berechnungen zu Grunde, um bei der Verbrennung organiſcher Subſtanzen aus der gebildeten Menge Kohlenſäure auf den Kohlenſtoffgehalt zu ſchließen (in den Memoiren der Pariſer Akademie für 1784). Daſſelbe Verhältniß wird in den erſten Lehrbüchern der antiphlogiſtiſchen Chemie angegeben; das Atomgewicht der Kohle = 5 geſetzt, würde das des Sauerſtoffs hiernach = 6,5 ſein, und dieſes Verhältniß der Atomgewichte beider Subſtanzen

lte Dalton in seiner ersten Tafel der Atomgewichte (vgl. Theil II. Seite 1) auf. Constitution Kohlensäure

Wie die Annahme des Atomgewichts der Kohle nachher noch verändert rde, geht aus den im II. Theile, Seite 371 — 384, mitgetheilten Atomichtstabellen hervor. So interessant diese Bestimmung in der letztern t geworden ist, so ist doch hier nicht auf eine Herzählung aller einzelnen rsuche, dieses Atomgewicht festzusetzen, einzugehen. Lavoisier's Bemmung der quantitativen Zusammensetzung der Kohlensäure kam überdies : jetzt als richtig erkannten bereits sehr nahe.

Was die Volumverhältnisse bei der Bildung der Kohlensäure betrifft, war Lavoisier's Bestimmung weniger genau. Schon bei seinen Verhen über die Verbrennung des Diamants (1776) gab er an, die Luft liere an Umfang, wenn sie durch Entzündung des Diamants in ihr in hlensäure umgeändert werde; in seiner spätern Abhandlung über die Kohsäure bestimmte er diese Volumsveränderung dahin, daß aus 114 Voumtheilen Sauerstoffgas 109 Volumtheile Kohlensäure werden.

Die Ansichten der Phlogistiker über die Zusammensetzung der Kohlen- Ansichten der ren Phlogisti
ure waren denen Lavoisier's nicht ganz so entgegengesetzt, als es sonst r Fall zu sein pflegte; doch weichen auch hier ihre Ansichten unter sich bemend ab. Ich erwähne nur kurz der Behauptungen, daß die Kohlensäure entlich nur eine abgeänderte andere, schon länger bekannte, Säure sei. iage hatte 1773 gemeint (Seite 285), sie sei phlogistisirte Salzsäure; riestley stellte 1774 die Ansicht auf, sie sei eine Modification der chwefel- oder Salpetersäure, je nachdem man die eine oder die andere äure zu ihrer Entwicklung angewandt habe; und noch 1787 glaubten leimann und Paets van Troostwyk, die Kohlensäure bestehe immer s der zu ihrer Entwicklung angewandten Säure und Phlogiston; in der s Kreide durch Glühen erhaltenen aber wollten sie Salpetersäure nachgewiesen haben. — Viel verbreiteter war die Ansicht, die Kohlensäure bestehe s Sauerstoff und Phlogiston; nur weigerte man sich, unter diesem Phlogiston speciell den gewöhnlichen Kohlenstoff zu verstehen. Diese Ansicht gründete sich darauf, daß bei der Phlogistisirung der Luft (bei dem Verbrennen kohlenstoffhaltiger Substanzen in ihr) der Sauerstoff verschwindet und fixe Luft mit Stickgas übrig bleibt. Macquer, später auch Priestley und viele Andere waren der Meinung, Kohlensäure und Stickstoff seien Verbindungen von Phlogiston mit Sauerstoff in verschiedenen Verhältnissen. Priestley meinte

iſchem der leh-
en Phlogiſtiker
r die Conſtitu-
n der Kohlen-
ſäure.

nun, die Kohlenſäure ſei ein Mittelding zwiſchen Sauerſtoff und St
Macquer hingegen hielt den Stickſtoff für das Mittelding zwiſche
lenſäure und Sauerſtoff. Scheele ſtimmte hiermit inſoweit übere
der Stickſtoff mit der Kohlenſäure die Eigenſchaft theile, ein Licht a
ſchen, und mit Sauerſtoff die, Kalkwaſſer nicht zu trüben; aber
Macquer annahm, Sauerſtoff enthalte kein Phlogiſton, Stickſtof
und Kohlenſäure am meiſten, glaubte Scheele, in der Kohlenſäure
Phlogiſton, aber wohl in dem Sauerſtoff. — Hauptſächlich wurde
ſicht, Kohlenſäure ſei phlogiſtiſirter Sauerſtoff, durch Kirwan ſeit
geltend gemacht: Kohlenſäure bilde ſich, wenn man ein Metall
d. h. ſeines Phlogiſtons beraube, und bleibe mit dem Metallkalke ve
ebenſo ſei Kohlenſäure in allen Säuren enthalten; ſie ſei zuſammengeſ
14,7 Phlogiſton auf 85,3 Sauerſtoff. Kirwan's Anſichten, deren a
liche Entwicklung hier zu weit führen würde, wurde vertheidigt von P
ley in einigen ſeiner ſpäteren Schriften, von Fontana, Volta,
Weſtrumb und vielen Anderen; beſtritten von Scheele, Caven
Gren und Mehreren. Alle dieſe widerſprechenden Meinungen, dere
ſich leicht durch Berückſichtigung weniger ausgezeichneter Chemiker
maligen Zeit vermehren ließe, verſchwanden endlich vor der Anerkenn
wahren Zuſammenſetzung der Kohlenſäure, wie dieſe ſchon Lavoiſi
gegeben hatte, und dieſe Anerkennung erfolgte hauptſächlich, nachden
die Kohlenſäure zerlegen, den Kohlenſtoff aus ihr iſolirt darſtellen
Dies wurde zuerſt durch Smithſon Tennant bewirkt, welcher
die Analyſe ausführte, indem er Phosphordämpfe über glühenden koh
ren Kalk leitete.

ohlenſtoff.

Aus der Bildung von Kohlenſäure wurde nun erkannt, welche
ſtanzen Kohlenſtoff enthalten, und was als reiner Kohlenſtoff zu be
ſei. Wir wollen hier einige Angaben über die Erkenntniß der orga
Kohle, des Graphits und des Diamants zuſammenſtellen.

aniſche Kohle.
ammenſetzung.

Die organiſche Kohle zog früher die Aufmerkſamkeit der Chemiker
ſächlich dadurch auf ſich, daß ſie ſich für ſie als ein vollkommen unauflö
Körper erwies. Zu den wunderbaren Eigenſchaften des allgemeinen
ſungsmittels, des Alkaheſts, wurde daher auch gerechnet, daß es ſelbſt
auflöſen ſolle (vgl. Seite 242 f. des II. Theils). In der phlogiſtiſchen
rie erlangte die Kohle viele Wichtigkeit, weil man ſie als den an Phl

sten Körper betrachtete. — Bei seinen Versuchen über die Bildung der Zusammense der Kohl
lensäure (1784) bemerkte Lavoisier, daß gewöhnliche Kohle bei dem brennen außer dieser Säure auch Wasser giebt; er schloß hieraus auf Wasserstoffgehalt der organischen Kohle, welcher sich manchmal bis auf hres ganzen Gewichts belaufen könne; doch glaubte er, daß man den sserstoff durch starkes Calciniren ganz austreiben könne. Kirwan zeigte gen 1785, daß selbst Kohle, welche sehr lange bei Rothglühhitze calci= worden sei, bei dem Erhitzen mit Schwefel Schwefelwasserstoff ausgebe, Berthollet 1802 bestätigte; auch Cruikshank fand 1801, daß so stark calcinirte Kohle bei dem Erhitzen mit einem Metalloxyd etwas sser erzeugte. So wurde der Wasserstoffgehalt der organischen Kohle er= n und später noch mehrfach bestätigt. — Daß die thierische Kohle ge= lich Stickstoff enthält, ihn aber bei starkem Glühen vollständig verliert, Buffy 1822. — Früher hatte Guyton de Morveau (1799) die mische Kohle und den Graphit als Kohlenstoffoxyde betrachtet, und nur Diamant als reinen Kohlenstoff.

Fontana entdeckte 1777, daß die Kohle, wenn sie frischgeglüht unter Absorptionsv gen.
ckfilber erkaltet wird, das Vermögen hat, jede Luftart zu absorbiren. ichzeitig bemerkte Scheele diese Wirkung der frischgeglühten Kohle auf sphärische Luft. Fontana's Versuche wurden durch Priestley und dere bestätigt; der Graf von Morozzo wies 1783 nach, daß die Ab= tion verschieden groß sei, je nach der verschiedenen Natur der Gasarten d der angewandten Kohle selbst. Genauere Versuche darüber machte Th. Saussure 1812 bekannt.

Die reinigende Wirkung, welche Holzkohle auf schmutzige Flüssigkeiten übt, entdeckte Lowitz in Petersburg 1785; auf die kräftigere Wirkung r thierischen Kohle machte Figuier 1810 aufmerksam.

Daß der Graphit im Wesentlichen Kohlenstoff ist, wurde 1779 er= Graphi
nt. — Unmöglich ist es, zu entscheiden, ob die Alten mit einer der Be= nungen, welche bei ihnen für metallisch aussehende abfärbende Substan= n gebraucht sind (plumbago, molybdaena, molybdoides u. a.), das ißblei oder den Graphit besonders bezeichnet haben, oder ob er ihnen nur kannt war (auf diese Namen werde ich bei der Geschichte des Molybdäns rückkommen). Die ersten zuverlässigen Angaben über die Bekanntschaft it diesem Mineral leiten sich aus den Schriftstellern ab, welche unzwei= utig der Bleistifte erwähnen. Zuerst thut dieses Conrad Geßner, wel=

Graphit. cher in ſeinem Buche de rerum fossilium figuris (1565) e Bleiſtift abbilden ließ, und dazu bemerkt: Stylus inferius d scribendum factus est, plumbi cujusdam (factitii puto, qu stimmi Anglicum vocare audio) genere, in mucronem der nubrium ligneum inserti. Ausführlicher beſchreibt das Reißb pinus in ſeiner Schrift de metallicis (1596): Puto molybd lapidem quendam in nigro splendentem colore plumbeo, lubrico, ut perunctus videatur, manusque tangentium infic cinereo, non sine aliquo splendore plumbeo.

Seit jener Zeit iſt das Reißblei bekannt, allein ſeine chemi wurde erſt viel ſpäter entdeckt. Man hielt es für eine dem Talk Subſtanz, wegen der Aehnlichkeit, die es mit dieſem in der und bei dem Anfühlen, auch hinſichtlich der Feuerbeſtändigkeit, h glich es damit ſchon der Italiener Imperato 1599, und nod rius ordnete das Reißblei um 1760 dem Talke zu. Allgemein wa die Anſicht verbreitet, der erſtere Körper enthalte Blei; darauf deu Namen Plumbago und Reißblei, welcher letztere aus der italier zeichnung grafio piombino entſtanden zu ſein ſcheint, die ſch Jahrhundert, in Imperato's Historia naturale (1599), ebenſo wie die zwei letzteren Benennungen auf den Gebrauch des hindeuten, thut dies auch das Wort Graphit (γράφω, ich ſchreib

Pott ſuchte 1740 zu zeigen, daß das Waſſerblei oder Plun Blei enthalte; aber ſeine Unterſuchung iſt der Art, daß ſich kaun cherheit angeben läßt, ob er Graphit oder Schwefelmolybdän (we Subſtanzen damals ſtets noch verwechſelt wurden) vor ſich gehabt Confuſion in dieſer Beziehung dauerte fort, bis Scheele die n ſtitution des Schwefelmolybdäns und des Graphits kennen lehrte. letztern zeigte er 1779, daß er bei dem Verbrennen mit Salpet ganz in Kohlenſäure verwandle, und daß er, mit Arſenikſäure erhitzt, Entwicklung von Kohlenſäure zu arſeniger Säure mache; er ſchloß, d ſei eine Art mineraliſcher Kohle, welche viele fixe Luft (Kohlenſäure) giſton enthalte. Das Eiſen, welches er gleichfalls in dem Graph nommen hatte, erklärte er für einen unweſentlichen Beſtandtheil endlich ſchloß er noch, auch in dem Gußeiſen ſei Graphit enthalten

Diamant. Um dieſe Zeit war auch ſchon der Diamant als reiner Kohl kannt. — Seit den älteſten Zeiten als Koſtbarkeit geſchätzt, war

zugleich auch als eins der unvergänglichsten Dinge betrachtet worden, Diament.
lcher Ansicht vorzüglich seine große Härte Anlaß gegeben hatte. Ueber
hemische Beschaffenheit wird lange nichts Bestimmtes ausgesprochen;
1770 etwa scheint man ihn den kieseligen Körpern beigezählt und als
inere und härtere Art von Bergkrystall betrachtet zu haben. Berg-
bewies bald darauf (1777), durch die Untersuchung, wie sich der
mt vor dem Löthrohr zu Flüssen verhält, daß Kieselerde nicht in ihm
ten sein könne, und nahm eine besondere Erde, die terra nobilis oder
rde, als seinen hauptsächlichsten Bestandtheil an; als aber fast gleichzei-
e Verbrennbarkeit des Diamants außer Zweifel gesetzt wurde, so ord-
ihn Bergman (in seiner Sciagraphia 1782) den Erdharzen zu.

Die Verbrennlichkeit des Diamants war schon früher erkannt worden,
daß sich jedoch die Chemiker viel darum bekümmert hätten. Kunkel
sagte noch bestimmt aus, der Diamant sei im Feuer unveränderlich,
er aus den Versuchen wisse, die durch Herzog Friedrich von Holstein ver-
lßt worden seien, wo Kunkel's Vater Diamanten beinahe dreißig Wochen
einem Goldofen erhitzt habe. Doch vermuthete schon Newton aus dem
hen Refractionsvermögen des Diamants, er möge verbrennlich sein, und
Versuche, welche auf Veranlassung des Großherzogs Cosmus III. von
ana zu Florenz durch Averami und Targioni 1694 und 1695
stellt wurden, zeigten, daß der Diamant in dem Focus eines starken Brenn-
ses völlig verschwindet. Einer der Nachfolger jenes Fürsten, der nach-
lige deutsche Kaiser Franz I., ließ 1751 diese Versuche in der Art wieder-
len, daß für ungefähr 6000 Gulden Diamanten und Rubine wäh-
nd 24 Stunden in heftigem Feuer gehalten wurden; die Diamanten ver-
schwanden hierbei vollständig, die Rubine erlitten keine Veränderung. Diese
einen Versuche sollen dadurch veranlaßt worden sein, daß Kaiser Franz
einem Unbekannten eine Vorschrift zum Zusammenschmelzen der Dia-
anten erhalten hatte, welche man prüfen wollte.

Nun fingen auch die Naturforscher an, mit dieser Erscheinung sich zu
schäftigen. D'Arcet beschrieb 1766 in seinem Mémoire sur l'action
n feu égal, violent — — sur un grand nombre de terres, de
rres etc. Versuche, in welchen er Diamanten durch das Feuer eines
ellatofens verflüchtigt hatte; die Verflüchtigung fand Statt, wenn der
mant in ganz verschlossenen oder wenn er in durchlöcherten Porzellan-
n erhitzt worden war. Die Pariser Akademie, welcher er seine Versuche

Diamant. vorlegte, verlangte eine Wiederholung derſelben, und d'Arcet daß der Diamant in einer vollkommen luftdicht ſchließer von Porzellanmaſſe ſich nicht verflüchtigte. Jetzt beſchäftigte Chemiker mit der Unterſuchung dieſer Verflüchtigung. Macq achtete in einem mit d'Arcet, Rouelle und Anderen angeſt rimente zuerſt (1771), daß der Diamant bei ſeiner Verflüchtigun Flamme umgeben iſt; es war dies die erſte Beobachtung, da mant wirklich verbrennt. Sie wurde bald beſtätigt durch ſelbſt in Gemeinſchaft mit Cadet und Lavoiſier, durch d' Rouelle und Andere. Es zeigte ſich, daß der Diamant nur rung mit Luft verſchwindet und dabei verbrennt. 1773 ſtellte mit Macquer, Cadet, Briſſon und Baumé Verſuche Diamant der Wirkung eines großen Brennglaſes ausgeſetzt w conſtatirten aus Beobachtungen, wo der Diamant ſich bei der V in einer mit Waſſer oder Queckſilber abgeſperrten Glocke befand bei ſeiner Verbrennung Kohlenſäure bildet, gerade ſo, als ob ma den Verſuchen anwende.

Es wurde darauf hin der Diamant mit der Kohle geſtellt. Ihre Identität wurde ſpäter noch durch viele Beoba Zweifel geſtellt. Smithſon Tennant, welcher Diamanten mit ter oxydirte, zeigte (1796), daß gleiche Gewichte von Kohle und Dia viel Kohlenſäure geben. Die Identität wurde weiter beſtätigt durch de Morveau 1799 (wo er Schmiedeiſen durch Behandlung mi in Stahl verwandelte) und 1808, durch Mackenzie 1800, Di und Pepys 1807, welche aus Graphit, Holzkohle und Dia dieſelbe Menge Kohlenſäure durch Verbrennung erhielten; durch 1814, der ſich zu Florenz deſſelben Brennglaſes dazu bediente, den Verſuchen unter Cosmus III. 1694 angewandt worden wurde durch dieſe Verſuche zugleich die Unrichtigkeit der V dargethan, welche Biot und Arago 1806 ausgeſprochen h Diamant möge, ſeinem Refractionsvermögen nach zu urtheilen, $\frac{1}{4}$ ſeines Gewichts Waſſerſtoff enthalten. Die ſpäteren Verſuc Verbrennung des Diamants wurden hauptſächlich zur Erfor quantitativen Zuſammenſetzung der Kohlenſäure angeſtellt, und kannt.

Kohlenoxyd. Frühere Wahrnehmungen desselben.

Lange Zeit hielt man die Kohlensäure für das einzige Oxyd des Kohlenstoffs, und am wenigsten vermuthete man, daß eine brennbare niedrigere Oxydationsstufe als brennbares Gas existire. Diese niedrigere Oxydationsstufe, das Kohlenoxydgas, wurde mit dem Wasserstoffgas verwechselt, als man sie zuerst isolirt darstellen lernte. Ich übergehe hier die früheren unbestimmten Angaben über die Dämpfe glühender Kohlen, auf deren Schädlichkeit namentlich Fr. Hoffmann in seinem »Bedenken von dem tödtlichen Dampf der Holzkohlen« 1716 aufmerksam machte, weil diese Angaben nicht auf die Kenntniß einer besondern Gasart hinführten. — Das Kohlenoxyd erwähnte zuerst Lassone; in seinen Versuchen über Gase, welche in den Memoiren der Pariser Akademie für 1776 abgedruckt sind, spricht er auch von der Darstellung brennbaren Gases durch Glühen von Zinkoxyd und Kohle; die so erhaltene Luft konnte er nicht zum Detoniren bringen, wenn sie mit gemeiner Luft gemischt abbrannte; sie brannte mit blauer Flamme, und wurde durch Salpetergas nicht geröthet. In seiner Abhandlung über den Pyrophor (1777) sagt Lavoisier, bei der Calcination des Alauns mit Kohle entwickle sich neben der Kohlensäure ein brennbares Gas, welches von der aus Metallen mit Säuren dargestellten brennbaren Luft verschieden sei; es sei nicht so entzündlich, verpuffe mit gemeiner Luft gemischt fast gar nicht, und gebe bei der Verbrennung Kohlensäure. Diese Luftart verwechselten aber damals fast Alle mit dem Wasserstoffgas; Macquer machte 1778 nur darauf aufmerksam, wie das entzündliche Gas, je nachdem man es bereitet habe, Knallluft bilden könne, oder nicht. Auch diese Unterscheidung wurde vernachlässigt; Priestley erwähnte 1783, daß sich entzündliche Luft durch Erhitzung von Hammerschlag mit Holzkohle bereiten lasse; Guyton de Morveau sprach 1784 in einer Schrift über Aërostaten davon, daß man das brennbare Gas auch durch Reduction des Zinkkalks mit Kohle erhalten könne; Lavoisier und Meusnier, welche 1784 eine Abhandlung über die Zerlegung des Wassers vor der Pariser Akademie lasen, beschrieben darin als die Wirkung des Wassers auf glühende Kohlen, daß sich das Wasser zerlege, der Wasserstoff frei werde und der Sauerstoff mit der Kohle Kohlensäure bilde; alle entzündliche Luft, welche hierbei entsteht, hielten sie für reines Wasserstoffgas. So wurde zu jener Zeit die Bildung von Kohlenoxyd noch öfters beobachtet, aber dieses Gas wurde nicht von dem Wasserstoff unterschieden; bestimmt betrachtete noch Four-

Kohlenoxyd. croy 1793 das erstere Gas als wesentlich übereinstimmend mit dem Wasserstoff (vergl. Seite 262).

Eine Berichtigung dieser Verwechselung wurde erst dadurch veranlaßt, daß man ein entzündliches Gas sich in Fällen entwickeln sah, wo die antiphlogistische Theorie eine Ausscheidung von Wasserstoff nicht erklären konnte.

Priestley. Priestley machte zuerst auf einen solchen Fall aufmerksam; während man früher empirisch die Umstände aufgezeichnet hatte, wo ein entzündliches Gas entsteht, suchte er zuerst aus einem solchen Falle einen Einwurf gegen die antiphlogistische Theorie herzuleiten, und gab dadurch zu der Unterscheidung des Wasserstoffs und des Kohlenoxyds Anlaß, weßhalb er auch gewöhnlich als der Entdecker der letztern Gasart genannt wird.

In seinen Observations on the doctrine of phlogiston and the composition of water (1796) hob Priestley zuerst hervor, daß Hammerschlag mit wohl calcinirten Kohlen gemischt bei dem Erhitzen brennbare Luft ausgebe, während nach Lavoisier's Theorie sich hier nur Kohlensäure entwickeln dürfe. Es widerlege dieses Factum das antiphlogistische System, während es seine Ansicht bestätige, daß die Oxyde Wasser enthalten, und daß brennbare Luft (Wasserstoff) phlogistisirtes Wasser sei; der Vorgang sei der, daß die Kohlen an den Hammerschlag Phlogiston abgeben und ihn so reduciren, zugleich aber das Wasser, welches sie austreiben, phlogistisiren und zu brennbarer Luft machen; daß brennbare Luft so entstehe, zeige sich dadurch, daß wenig Wasser über glühende Kohlen gelei ganz zu brennbarer Luft phlogistisirt werde. — Dieser Einwurf Priestley's kam den Antiphlogistikern sehr ungelegen, denn sie konnten ihn damals nicht beseitigen. Adet suchte in seiner Widerlegung von Priestley's Schrift die Erscheinung daraus zu erklären, daß selbst die am stärksten calcinirte Kohle noch Wasserstoff zurückhalte, welcher nur ausgetrieben werden könne, wenn man auf die Kohle noch einen andern Körper einwirken lasse; und Berthollet und Fourcroy, welche 1798 dem Nationalinstitut einen Bericht über Priestley's und Adet's Schriften erstatteten, schienen des Letztern Ansicht zu theilen. Diese Erklärung widerlegte indeß Priestley in seinem letzten Werke: the doctrine of phlogiston established etc. (1800) so überzeugend, daß selbst Anhänger der antiphlogistischen Theorie ihm darin beistimmen mußten, Adet's Erklärung könne nicht die richtige sein. Priestley behauptete hier noch, daß das brennbare Gas auch entstehe, wenn man kohlensauren Baryt mit Hammerschlag stark erhitze.

Unter dieſen Anhängern der antiphlogiſtiſchen Theorie war auch Ja- Kohlenoxyd
mes Woodhouſe, Profeſſor der Chemie an der Univerſität zu Phila- Woodhouſe.
delphia. Er ſtellte 1800 eine große Reihe von Verſuchen über die Bildung
der brennbaren Luft aus Kohle mit Hammerſchlag an, und zeigte, daß man
dieſelbe auch mit Zink-, Kupfer-, Blei-, Braunſtein- und Wismuthoxyd
erhalten könne. Er vertheidigte gegen Prieſtley, daß in dieſen Oxyden
Sauerſtoff enthalten ſei, und bewies gegen Adet, daß die Entſtehung der
brennbaren Luft nicht auf einer Austreibung von Waſſerſtoff aus der Kohle
beruhe. Er zeigte weiter, daß die entſtehende brennbare Luft nicht reiner
Waſſerſtoff ſei, ſondern Kohle enthalte, doch glaubte er, die Kohle ſei hier
mit Waſſerſtoff verbunden, und ſomit ſeien die Verſuche alle Prieſtley's
Theorie ſehr günſtig und Lavoiſier's Anſichten widerſprechend.

Gleichzeitig mit Woodhouſe beſchäftigte ſich in England Cruik- Cruikſhank.
ſhank mit dieſem Gegenſtande. Er ſtellte dieſelben Verſuche an, wie
Woodhouſe, erkannte aber ſogleich aus dem verhältnißmäßig großen
ſpecifiſchen Gewichte des brennbaren Gaſes, daß es kein Kohlenwaſſerſtoff
ſein könne. Er fand, daß daſſelbe mit Sauerſtoff verbrannt Kohlenſäure
giebt, aber zu ſeiner Verbrennung weniger Sauerſtoff braucht, als in der
entſtehenden Kohlenſäure enthalten iſt. Er ſchloß hieraus, das brennbare
Gas müſſe ſelbſt ſauerſtoffhaltig ſein, und nannte es deßhalb gaseous oxyde
carbone, Kohlenoxydgas. Er fand weiter, daß die von Prieſtley aus
blauſaurem Baryt mit Hammerſchlag erhaltene brennbare Luft daſſelbe
Gas iſt, und daß man es noch reichlicher erhalten kann, wenn man kohlen-
ſauren Kalk mit Eiſenfeile glüht. Er beſtimmte noch, daß das Kohlenoxyd-
gas bei dem Verbrennen faſt ein gleiches Volum Kohlenſäure giebt (20 Maaß
des erſtern 19 Maaß der letztern), und daß ſich keine erhebliche Menge
Waſſer bildet; er ſchloß hieraus, daß das Kohlenoxyd keinen Waſſerſtoff ent-
halte. Er glaubte, daß Prieſtley's Einwürfe gegen das antiphlogiſtiſche
Syſtem durch ſeine Erklärung beſeitigt ſeien; er unterſuchte noch die Wir-
kung des Waſſers auf glühende Kohlen, und hielt die ſich entwickelnden Gaſe
für Kohlenſäure und Kohlenwaſſerſtoff.

Auch in Frankreich wurden Verſuche über dieſen Gegenſtand angeſtellt;
Guyton de Morveau, mit dem Berichte über Woodhouſe's Ab-
handlung beauftragt, veranlaßte Clément und Deſormes zu einer Un- Clément und Deſormes.
terſuchung. Hinſichtlich der Conſtitution des neuen brennbaren Gaſes kamen
dieſe (1801) zu denſelben Reſultaten, wie Cruikſhank; eine neue Beſtä-

hlenoxyd. tigung dafür gab noch ihre Entdeckung, daß ſich Kohlenſäure in Kohlenoxyd verwandeln läßt, wenn man die erſtere über glühende Kohlen leitet; ſie ſtimmten die Zuſammenſetzung des Kohlenoxyds genauer, und ermittelten richtiger als Cruikſhank, was bei der Einwirkung von Waſſer auf glühende Kohlen vor ſich geht, wo ſie als Reſultate des Proceſſes Kohlenſäure, Kohlenoxyd und Waſſerſtoff fanden.

Berthollet. Berthollet im Gegentheil behauptete (1801), daß in die Zuſammenſetzung des Kohlenoxyds auch Waſſerſtoff eingehe; jede Kohle enthalte Waſſerſtoff, und das brennbare Gas, welches aus der Einwirkung der Kohle auf Metalloxyde entſtehe, gleichfalls. Er ſuchte gegen Clément und Desormes, welche den Waſſerſtoffgehalt des Kohlenoxyds leugneten, geltend zu machen, daß das Kohlenoxyd ſpecifiſch leichter ſei, als die Kohlenſäure, obgleich in dem erſtern mehr Kohlenſtoff mit Sauerſtoff verbunden ſein ſolle, als in der letztern, und er behauptete, es gebe keine Gasart, welche ſpecifiſch leichter ſei, als der leichteſte ihrer Beſtandtheile. Dies ſolle aber bei dem Kohlenoxydgas der Fall ſein; die wahre Urſache ſei indeß der Waſſerſtoffgehalt. Die Bildung von Waſſer werde bei der Verbrennung nicht bemerkbar, weil dieſes ſich mit der Kohlenſäure innig verbinde. Noch 1803 vertheidigte er in ſeiner Statique chymique den Waſſerſtoffgehalt des ſogenannten Kohlenoxyds, welches er deßhalb auch hydrogène oxi-carboné nannte. Seine Anſicht fand übrigens keine Zuſtimmung, obgleich Deimann, Paets van Trooſtwyk, Lauwerenburgh und Troſtwyk 1802 noch weiter gingen und behaupteten, das ſogenannte Kohlenoxyd enthalte gar keinen Sauerſtoff, ſondern nur Kohle und Waſſerſtoff. Fourcroy antwortete noch 1802, während Clément und Déſormes zu derſelben Zeit die Behauptungen von Berthollet widerlegten, ſo daß man die Conſtitution des Kohlenoxyds als ſeit jener Zeit anerkannt betrachten kann.

lenwaſſer- ſtoff. Aehnlich, wie das Kohlenoxyd, wurden auch die verſchiedenen gasförmigen Verbindungen von Kohle und Waſſerſtoff längere Zeit mit denen des Oxyds verwechſelt. Aber auch noch nach der Erkenntniß, welche Beſtandtheile in den letzteren Gaſen enthalten ſind, herrſchte lange eine große Unſicherheit in der Hinſicht, wie viele Verbindungen aus Kohlenſtoff und Waſſerſtoff als ſelbſtſtändige anzunehmen ſeien. Wie dieſer Gegenſtand aufgefaßt wurde, läßt ſich ohne weitläufigeres Eingehen in die Zahlenreſultate jedoch

einer Untersuchung kaum angeben; wir wollen hier nur das Wichtigste der Entdeckung des ölbildenden Gases und des Sumpfgases berichten.

Wahrgenommen war das letztere Gas seit langer Zeit. Plinius thut der brennbaren luftförmigen Effluvien aus verschiedenen Gegenden Erde. Basilius Valentinus spricht von den Feuererscheinungen, die in den Bergwerken vorkommen, und von den erstickenden Schwaden, die vor den Feuererscheinungen bemerkbar sind; er hält indeß diese Schwaden nicht für brennbar, sondern meint, das Feuer komme aus dem Schlamm, um die giftige Luft zu vertilgen. Von entzündlichen Grubenwetter spricht Libavius um 1600; im 17. und 18. Jahrhundert werden Beschreibungen von Explosionen in Bergwerken, namentlich in Kohlengruben, gegeben, ohne daß indeß über die Natur der entzündlichen Luftart eine bestimmtere Ansicht aufgestellt würde.

Als man nun 1770 sich mit dem Studium der künstlichen Gase eifrig zu beschäftigen begann und alle entzündlichen Luftarten als Eine Art von Gas ausmachend zusammenfaßte, verwechselte man auch Kohlenwasserstoffverbindungen vielfach mit dem eigentlichen entzündlichen Gas, dem Wasserstoff. So verwechselte man damit die entzündliche Luft, welche bei der trocknen Destillation vegetabilischer Körper sich entwickelt, so die Gase, welche aus Alkohol, der durch glühende Röhren geleitet wird, entstehen, so die Luft, welche man aus Weingeist mit Vitriolöl hervorbringt, u. a. (vergl. Gase 262). Den ersten Anlaß, daß diese verschiedenen Luftarten von dem reinen Wasserstoffgas unterschieden wurden, gab die Beobachtung, daß einige entzündliche Gase bei ihrer Verbrennung Kohlensäure bilden, was das reine Wasserstoffgas nicht thut, und daß sie sehr verschiedene Mengen Sauerstoffgas zur Verbrennung nöthig haben.

Es machte hierauf zuerst Volta aufmerksam, welcher das entzündliche Sumpfgas 1776 genauer untersuchte. Diese Luft war schon früher manchmal der Gegenstand von Untersuchungen gewesen, mehr indeß in Bezug auf ihre gesundheitswidrigen Eigenschaften, als hinsichtlich ihrer chemischen Constitution. Sylvius de le Boë kannte die Schädlichkeit des Sumpfgases und seinen unangenehmen Geruch, ohne indeß auf eine bestimmte Weise seiner Entzündlichkeit zu erwähnen. Diese entdeckte Volta, und verglich dieses Sumpfgas mit den auf andere Art zu erhaltenden entzündlichen Luftarten. Er gab bereits an (in seinen Lettere sull' aria inflammabile nativa delle paludi, 1776), das aus Metall und Säure gewonnene ent-

Kohlenwaſſerſtoff. zündliche Gas erfordere zu ſeiner Verbrennung die Hälfte, die Sump das Doppelte, das durch Deſtillation von Oel erhaltene Gas etwa Vierfache ſeines Volums an Sauerſtoffgas. Von dieſen Verſchiedenhei von der Bildung von Kohlenſäure bei der Verbrennung, und endlich dem abweichenden ſpecifiſchen Gewichte, nahm man Anlaß, ſchweres kohlehaltiges entzündliches Gas von dem leichten oder Waſſerſtoffgas unterſcheiden.

Die Sumpfluft unterſuchte nun zunächſt Berthollet genauer (17 ohne indeß zu einem beſtimmten Reſultate zu kommen, außer dem, dieſes Gas Kohle und Waſſerſtoff enthalte und daß ihm im natürli Zuſtande immer Stickgas beigemengt ſei. — Die erſte der Unterſuchun welche eigentlich unſere jetzigen Kenntniſſe über die Kohlenwaſſerſtoff begründeten, war die von Deimann, Paets van Trooſtwyk, L werenburgh und Bondt (1795), und dieſe betraf vorzüglich das erzeugende Gas.

Die erſte Beobachtung darüber, daß ſich bei der Vermiſchung Weingeiſt und Vitriolöl ein brennbares Gas bilde, ſcheint Becher gem zu haben; wenigſtens läßt ſich nur auf dieſes Gas oder auf entflam Aetherdämpfe beziehen, was er in der Physica subterranea (1669) Evidens demonstratio ignis est in spiritu vini et oleo vitrioli, ut probe rectificato. Quam primum enim confunduntur, ignem c piunt, qui vase obstructo exstinguitur, aperto rursus incenditur. ſagt nichts davon, daß ſich Feuer in der Nähe des Gefäßes befand, ohne Zweifel der Fall war.) Dieſe Beobachtung Becher's wurde für irrig gehalten, weil man darin eine Angabe zu finden glaubte, d triolöl allein entzünde den Weingeiſt in der Art, wie ätheriſche Oele Schwefelſäure und Salpeterſäure entzündet werden. — Die erſte Nachricht über das entzündliche Gas aus Weingeiſt und Schwefelſäure eine Angabe von Ingenhouß in Prieſtley's Experiments and servations relating to various branches of natural philosophy (T. I, 177 daß der Erſtere bei einem gewiſſen Enée zu Amſterdam ein ſolches G aus jenen Körpern habe darſtellen ſehen. Man hielt das ſo bereitete immer noch für identiſch mit der eigentlichen entzündlichen Luft, und für eine ſehr gute Art davon, weil ſich damit eine ſo kräftige Knallluft bereiten läßt. So betrachteten es auch Deimann und Paets van Trooſtwyk 1781; eine genauere Kenntniß dieſes Gaſes wurde durch

rsuchung erlangt, welche diese Gelehrten gemeinschaftlich mit Bondt, Lauwerenburgh 1795 anstellten. Sie ermittelten sein specifisches Kohlenwasserstoff.
icht zu 0,91 (richtig 0,97), als seine Bestandtheile fanden sie Kohlenstoff Wasserstoff, und sie stellten fest, daß es keinen Sauerstoff enthalte. entdeckten endlich die Verbindung, welche es mit Chlorgas eingeht. Sie nten jenes Gas öliges Gas (gaz huileux), welche Bezeichnung Fourcroy in ölbildendes Gas (gaz oléfiant) umänderte. Noch zwei von diesem s verschiedene Kohlenwasserstoffe glaubten sie zu erhalten, indem sie ther oder Weingeist durch glühende Glasröhren streichen ließen (es waren schungen von ölbildendem Gas und Sumpfgas). Ueber die Zahl der sförmigen Kohlenwasserstoffe wurden jetzt sehr abweichende Ansichten geert, deren Verschiedenheit dadurch noch vergrößert wurde, daß Berthol- 1801 in einigen Kohlenwasserstoffen auch Sauerstoff als wesentlichen standtheil annahm und die hydrogènes carbonés von den hydrogènes rbonés unterschieden wissen wollte. W. Henry in Manchester, 1805 die bei der Destillation von Holz, Steinkohlen u. s. w. sich ickelnden Gasarten untersuchte, nahm zuerst nur zwei gasförmige Verdungen von Kohlenstoff und Wasserstoff an, das Kohlenwasserstoffgas Sumpfluft) und das ölbildende Gas, und er behauptete, die bei der stillation organischer Körper sich entwickelnde Luft, welche Sauerstoff, hle und Wasserstoff enthält, sei nur ein Gemenge aus Kohlenoxyd mit em Kohlenwasserstoff oder reinem Wasserstoff. Berthollet hielt indeß ne seine Ansicht über oxydirte Kohlenwasserstoffe fest, welche sich bei der stillation von organischen Körpern oder bei dem Durchleiten von Weingeist der Aether durch glühende Röhren bilden sollen, worin ihm H. Saussure, Thomson u. A. beistimmten, und Murray glaubte sogar, alle kohlehaltigen brennbaren Gase seien oxydirte Kohlenwasserstoffe. Henry's Ansicht wurde indeß durch Dalton, H. Davy, Berzelius u. A. unterstützt und zur herrschenden gemacht; Brande's noch 1820 ausgesprochene Meinung, daß es nur eine einzige Verbindung von Kohle mit Wasserstoff, das ölerzeugende Gas, gebe, wurde durch Henry 1821 widerlegt.

Die Existenz von nicht gasförmigen Verbindungen aus Kohlenstoff und Wasserstoff behauptete zuerst Lavoisier; in seiner Abhandlung über die Bildung der Kohlensäure (in den Pariser Memoiren für 1781) wandte er Erkenntniß, wie die Kohlensäure und das Wasser zusammengesetzt sind,

Kohlenwaſſerſtoff. dazu an, aus den Verbrennungsproducten des Wachſes auf ſeine Zu
menſetzung zu ſchließen, und er glaubte, es enthalte 87 Gewichtsper
Kohlenſtoff und 13 Waſſerſtoff. Dieſe Behauptung erwies ſich als u
tig, und die bekannten Kohlenwaſſerſtoffe blieben auf gasförmige beſch
Th. v. Sauſſure zeigte ſpäter an ätheriſchen Oelen, daß flüſſige Ke
waſſerſtoffe exiſtiren können, und leitete damit die Kenntniß der großen
jetzt unterſuchter Körper von dieſer Art ein. Dieſe Unterſuchungen, e
wie die von Faraday (1825) über Kohlenwaſſerſtoffe, welche ſich
Compreſſion des Leuchtgaſes erhalten laſſen, gehören einer neuern Zei
als hier zu betrachten iſt.

Schwefel; Phosphor; Selen.

Der Schwefel iſt ſeit den älteſten Zeiten bekannt. Homer ſpricht von ihm als einem Räucherungsmittel, und als ſolches wurde der Schwefel namentlich bei religiöſen Ceremonien von den Alten vielfach angewandt. Auch als Heilmittel wurde er bald gebraucht. In Bezug hierauf unterſcheidet Dioskorides bereits zwei Arten, θεῖον ἄκρον und θεῖον κεκαυμένον, ungebrannten (reinen gediegenen) Schwefel und gebrannten (ausgeſchmolzenen). Doch wird von ihm nicht angegeben, wie und aus was das Ausſchmelzen vorgenommen wurde, nach Plinius' Bericht aber ſcheint dieſes nie mit einem Schwefelmetall, ſondern immer mit unreinem gediegenem Schwefel, zur Trennung der Erde, vorgenommen worden zu ſein. Wie man den Schwefel aus Erzen bei dem Röſten derſelben gewinnen kann, beſchrieb zuerſt Agricola in ſeiner Schrift de re metallica. Schwefel

Die Darſtellung der Schwefelmilch findet man zuerſt bei Geber in ſeiner Schrift de inventione veritatis. Er ſchreibt vor, den Schwefel auf folgende Art zu präpariren: Sulphur vivum clarum et gummosum tere subtilissime, et coque in lixivio facto de cineribus clavellatis et calce viva, quousque clarum videtur; quo facto extrahe et move cum baculo, et caute extrahe illud, quod cum lixivio egressum habuerit, partes grossiores inferius relinquendo. Illud autem extractum infrigida parum, et impone ei quartam ejus de aceto bono, et ecce totum congelabitur ut lac. Lixivium extrahe clarum, quoad poteris, residuum ad lentum desicca ignem et serva. Allen ſpäteren Chemikern iſt die Schwefelmilch wohlbekannt; daß ſie weder oxydirter noch waſſerſtoffhaltender Schwefel ſei, wie einige Chemiker in dem Anfange dieſes Jahrhunderts glaubten, bewies Bucholz 1807. — Die Schwefelblumen ſind

Schwefel. ich zuerſt bei Baſilius Valentinus im 15. Jahrhundert er jedoch ohne Angabe ihrer Darſtellung; er ſpricht davon wie von ei kannten Sache. Die Bereitung derſelben beſchreiben Agricola u bavius im 16. Jahrhundert.

Als Löſungsmittel des Schwefels erwähnt Geber außer der Ae auch des Königswaſſers. Daß ſtarke Salpeterſäure den Schwefel a wußte Lull. Die Löslichkeit des letztern in Baumöl, Wachholderöl, oder Terpentinöl kannte Baſilius Valentinus, und nannte ſch ſo entſtehende Präparat Schwefelbalſam.

Hinſichtlich des Vorkommens des Schwefels werde ich unten b Schwefelmetallen angeben, wie man ihn in dieſen erkannte. Sein V men in Pflanzen wies zuerſt Deyeux 1781 nach. — Daß der g liche Schwefel oft mit Arſenik verunreinigt iſt, entdeckte Weſtrumb

Ihre Anſichten über die Natur des Schwefels. Was die theoretiſchen Anſichten über den Schwefel betrifft, ſo h vieles hierher Bezügliche ſchon in der Geſchichte der Anſichten über d mente (Seite 271 ff. im II. Theil) und in der Geſchichte der An über die Metalle und die Verbrennung (S. 102 u. 106 ff. dieſ. Thls.) ang Wir ſahen hier, wie unbeſtimmt die Begriffe über den Schwefel früh ren, wie alles Brennbare als Schwefliges bezeichnet wurde, wie man S fel in den Metallen, Schwefelſäure in der Luft (vergl. S. 196) zu glaubte, wie jeder Körper von unbekannter Conſtitution (wie z. B. die lenſäure, vergl. Seite 285) in dubio als ſchwefliger betrachtet wurde will hier noch über einige frühere Meinungen über den eigentlichen b baren Schwefel berichten.

Geber meint in ſeiner Summa perfectionis magisterii, d Schwefel ſei etwas Oeliges enthalten: Dicimus igitur, quod Su est pinguetudo in minera terrae, per temperatam decoctio[illegible] spissata, quousque induretur et sicca fiat; et cum indu[illegible] Sulphur vocatur. Habet siquidem sulphur fortissimam co[illegible] nem, et est uniformis substantiae in suis partibus omnibus, q[illegible] mogeneum est; ideoque non aufertur ejus oleum ab ipso per d lationem, sicut ab aliis rebus oleum habentibus. In derſelben ä lichen Weiſe äußerte man ſich noch lange über die Conſtitution des S fels; bei mehreren ſcholaſtiſchen Schriftſtellern findet man ihn als ein talliſche, fettige Subſtanz bezeichnet. Auch Kunkel, ob er gleich in ſ »Chymiſchen Anmerkungen von den Principiis chymicis« (1677) S

[illegible] und brennbaren Stoff als die Hauptbeſtandtheile des Schwefels bekannt (vergl. Seite 108), meint doch in demſelben Werke, er enthalte [illegible] eine Erde, und ſeine Anſicht erinnert namentlich in der Ausdrucksweiſe der lateiniſchen Ueberſetzung jener Schrift (Philosophia chymica, [illegible]) ſehr an Geber's Vorſtellung, indem es dort heißt: Sulphur in [illegible] primum terrae consistit pinguetudine, quae oleum quoddam combustibile, cujusmodi in omnibus vegetabilibus reperitur: de- [illegible] in sale fixo et volatili, et crassa quadam terrestreitate u. ſ. w. — [illegible] ſolchen unbeſtimmten Ausdrücken ging man ab, als brennbares Weſen [illegible] Schwefelſäure als die alleinigen Beſtandtheile des Schwefels wahrſcheinlich gemacht wurden. Der Betrachtung dieſer Anſicht müſſen wir [illegible] Angaben über die Erkenntniß der Schwefelſäure vorausſchicken.

Aeltere Anſicht über die Natur des Schwefels.

Schon Geber ſpricht, jedoch nur undeutlich, von dem spiritus, welcher durch ſtarke Hitze aus dem Alaun treiben laſſe und auflöſende Kraft [illegible] Ebenſo unbeſtimmt deutet auf die Säure aus dem Alaun Vincenz von Beauvais (gewöhnlich Bellovacenſis genannt) hin, welcher [illegible] Mitte des 13. Jahrhunderts ſein Speculum naturale ſchrieb, und [illegible] über die solutiva corporum ſpricht, auch ſagt: sed et alumen [illegible] in aqua per bullitionem dissolutum, et per alembicum distillatum, solvit. Zu gleicher Zeit ſpricht Albertus Magnus in ſeiner [illegible] Compositum de compositis von einem spiritus vitreoli romani, welcher nur Schwefelſäure geweſen ſein kann. In dem 15. Jahrhundert [illegible] Baſilius Valentinus die Darſtellung der Schwefelſäure zuerſt [illegible]. In ſeiner »Offenbahrung der verborgenen Handgriffe« ſagt er: [illegible] ein Theil Kieſelſteine, und des calcinirten Vitriols zwei Theile, [illegible] zuſammen, thue es in einen Waldenburger irdenen Krug, welcher [illegible] wohl hält und nicht durchdringen läßt, oder in eine beſchlagene [illegible], lege eine große Vorlage dafür, laß das Feuer gemachſam [illegible] wohl verlutirt, erſtlich einen ganzen Tag und Nacht, und wieder [illegible] Tag und Nacht, ſo werden erſtlich graue Spiritus kommen, und nach [illegible] Vermehrung des Feuers etliche rothe Tropfen mitunter, ſo halte das [illegible] ſo lange mit Gewalt, bis die Spiritus und rothe Tropfen alle hergeſtiegen ſind; wenn das geſchehen, ſo thue das übergeſtiegene in einen [illegible] Kolben, ſetze es wohlvermacht ins balneum Mariae, und rectificir es [illegible] ſtinde, ſo geht das Phlegma davon und bleibet ein ſchwarz-roth Vi-

Schwefelſäure. Darſtellung.

Schwefelsäure. Darstellung.

triolöhl am Boden.« Auch die Säure, welche durch Verbrennen fels mit Salpeter bereitet wird, kannte Basilius; in seine wagen des Antimonii sagt er: »Ein Wund-Oehl wird aus glas bereitet, also und wie ich dich lehre und vorschreibe: Es n men Antimonium, Schwefel, Salpeter, gleich viel nach der verpuff's unter einer Glocke, wie das oleum sulphuris, oder da öhl, wie solches per campanam gemacht wird; welcher Brau den Alten von langer Zeit hero bekannt gewesen; doch merk, besten ist, und der rechte Weg, daß du anstatt der Glocken braucheſt überzuhängen, daran eine Vorlage gelegt; so bekomm Oehl, denn sonsten; ist an der Farbe wie ein ander Oehl aus nen Schwefel«, aber wegen des Zusatzes von Antimon sei wirksamer.

Dieses sind die ersten ausführlicheren Angaben über die B Schwefelsäure, welche den Alchemisten besonders wichtig war, ihr das sulphur oder den mercurius philosophorum zu hab So sagt schon Albertus Magnus in der eben angeführ das sulphur philosophorum sei nicht der gemeine Schwefel, Spiritus aus dem Vitriol. Andere hielten diesen Spiritus für der Weisen (vergl. Thl. II, Seite 229), und Basilius Vale seiner »Offenbahrung der verborgenen Handgriffe« erklärte, wie bald als der eine, bald als der andere Körper gelten konnte: ». calcinire, und thue ihn in eine Retorte, wo eine Vorlage l distillir per gradus, so bekommſt du erstlich einen weißen spi ist Mercurius philosophorum, danach folget der rothe Spiri Sulphur philosophorum.« Man unterschied also damals die gehende schwächere Schwefelsäure von dem stärkern Vitriolöl. Es man, die Säure sei verschieden, je nachdem man sie aus grünem reinem) blauem Vitriol oder aus verbrennendem Schwefel dar die Säuren aus den ersteren Körpern wurden als olea vitrioli, aus dem Schwefel als oleum sulphuris unterschieden.

Die Identität dieser verschiedenen Arten von Säuren beha Libavius. An einigen Stellen seiner Alchymia (1595) ist Kenntniß darüber sehr unvollkommen, wie er denn z. B. von sulphuris meint, Einige bereiten es aus Schwefel mit Terpenti aus Schwefel mit Salpeter (wie es Basilius gethan hatte) u

Schwefelſäure. Darſtellung.

man hier immer daſſelbe Präparat erhalte. In ſeiner Schrift de judicio aquarum mineralium (1597) hingegen meint er richtig, in dem Alaun derſelbe Körper (die Säure), wie in dem Vitriol, und die Vitriolſäure iſt nennt er einen spiritum aluminosum. Er ſagt: Alumen sequitur vitriolum, in quo tamen aluminis non virtus tantum est, sed et corpus. Itaque et ex pyrite communi (verwittertem Schwefelkies) interdum coquuntur et spiritus aluminosi segregantur, dum fit oleum vitrioli. — — Tertium locum sibi vindicat sulphur, cujus spiritus per campanam factus parum distat ab oleo acido chalcanthi (des Vitriols). daß die aus Kupfer- oder Eiſenvitriol gewonnenen Säuren unter ſich übereinſtimmen, bewies auch Angelus Sala in ſeiner Dissertatio de natura, proprietatibus et usu spiritus vitrioli (1613); er widerlegte die hier manchmal ausgeſprochene Anſicht, daß die auf die eine Art dargeſtellte Säure Kupfer-, die andere Eiſentheilchen enthalte.

Was Baſilius Valentinus als mercurius und sulphur philosophorum unterſchieden hatte, war nach ihm als spiritus und oleum vitrioli benannt und als weſentlich verſchieden betrachtet worden; man unterſchied ſogar die Flüſſigkeit, welche bei der Deſtillation noch vor dem spiritus vitrioli übergeht und faſt gar nicht ſauer iſt, als eine eigenthümliche, und nannte ſie ros vitrioli. Kunkel zuerſt zeigte in ſeinen »Chymiſchen Anmerkungen von denen Principiis chymicis« (1677), daß der Vitriolgeiſt ſich von dem Vitriolöl nur durch einen größern Waſſergehalt unterſcheidet, und aus dem letztern durch Verdünnung dargeſtellt werden kann. — Daß die Säure aus dem Schwefel mit derjenigen aus dem Vitriol identiſch ſei, behauptete auch Boyle in ſeinen Considerations and Experiments touching the origin of qualities and forms (1664).

Während Baſilius Valentinus den Kupfervitriol dem Eiſenvitriol zur Bereitung der Schwefelſäure vorgezogen hatte, machte N. Lemery in ſeinem Cours de chymie (1675) richtig darauf aufmerkſam, nur der Eiſenvitriol gebe eine reine Säure, der Kupfervitriol ſtets eine ſolche, welche einen erſtickenden Geruch habe. — Die fabrikmäßige Bereitung der Schwefelſäure aus Eiſenvitriol beſchrieb zuerſt J. C. Bernhardt in ſeinen »chymiſchen Verſuchen und Erfahrungen« (1755). Zu derſelben Zeit wurde bekannt, daß in England ſolche Säure durch das Verbrennen des Schwefels mit Salpeter fabrikmäßig dargeſtellt werde. Cornelius Drebbel ſoll dieſe Bereitungsweiſe dort eingeführt haben, doch iſt die erſte ſichere

Schwefelsäure. Darstellung.

Nachricht darüber Dossie's Aussage (in seinem Elaboratory 1758), daß vor einigen Jahren ein Patent für diese Fabricat worden sei. Ein Dr. Ward wird von Einigen als derjenig welcher diesen Fabrikszweig gründete. Dossie spricht nur von Gefäßen, in welchen man die Verbrennungsproducte sammle. findet man die Angabe, ein Dr. Roebuck habe schon 1746 zu ham Bleikammern errichtet, wonach der Gebrauch von Glasgefäße ßen, welcher dem der bleiernen Behälter sicher vorausging, älter 1774 wurden die Bleikammern in Frankreich eingeführt durch e sen Holker zu Rouen. — Wie der Salpeter und das Stickor Bereitung der Schwefelsäure wirken, erklärten zuerst Clément formes 1806.

genschaften.

Daß Verdünnung der Schwefelsäure ihr Vermögen, Meta sen, bedeutend verstärkt, war schon frühe erkannt (vergl. Seite Darüber, daß die Schwefelsäure mit Begierde Wasser aus der Lu stellte schon gegen das Ende des 17. Jahrhunderts Wilhelm (Oxford Versuche an, und theilte in den Philosophical Transa 1684 seine Beobachtungen mit, um wie viel das Vitriolöl der gesetzt an Gewicht zunimmt. — Daß sie aus den Auflösungen diesen präcipitirt, erwähnt Boyle in seinen Experiments, N about the mechanical origin or production of divers particula (1675). — Boyle konnte das Vitriolöl nicht zum Gefrieren bri indeß damals schon Merret beobachtet hatte. Später veranlaßte bish einen gewissen M'Nab, welcher an der Hudsonsbai sic Versuche über den Gefrierpunkt der Schwefel- und Salpetersäur len, und die Philosophical Transactions für 1786 und 1788 Beobachtungen über den Gefrierpunkt dieser Säuren, wie er s ihrer verschiedenen Concentration ändert. — Daß braunes Vitriol Kochen farblos wird, finde ich nicht eher erwähnt, als 1732 i have's Elementis Chemiae. Zunächst beschrieb diese Erscheinu Cl. J. Geoffroy 1742 in einer Abhandlung über die Berf des Vitriolöls.

Verkommen.

Der früheren Ansicht, daß Schwefelsäure sich in der Atmo finde, habe ich schon oben, Seite 196, erwähnt. Gegen Elsholz tung (1675), der Kolkothar von Vitriol gebe nach längerem Lieg Luft bei wiederholter Destillation abermals Schwefelsäure, die ihm

Dunſtkreiſe zutreten könne, ſuchte Wedel in den Ephemeriden der Schwefelſ
tiſchen Naturforſcher 1676 zu zeigen, daß durch Erhitzen des Vitriols Vorkomme
mals alle Säure ausgetrieben werde, und daß das Erſcheinen neuer
ure bei ſpäterer Deſtillation nur darauf beruhe, daß der Rückſtand in-
ſchen Feuchtigkeit angezogen habe, mit welcher die noch rückſtändige, aber
eswegs aus der Luft ſtammende, Säure überdeſtillire. Doch ſahen wir
a. O., daß ſelbſt noch Stahl der irrigen Anſicht von Schwefelſäure in
Luft beipflichtete.

Ueber die Entdeckung der waſſerfreien Schwefelſäure werde ich weiter
ten berichten; ihre Natur wurde erſt ſpäter erkannt, nachdem ſchon die
ziehungen zwiſchen Schwefel und Schwefelſäure feſtgeſtellt waren. Welche
ventiſchen Anſichten man darüber hatte, iſt jetzt zu betrachten.

Ich habe ſchon oben bei der Geſchichte der Verbrennungstheorien Anſichten übe
S. 106 ff.) angegeben, wie ſich die Anſicht feſtſtellte, die Schwefelſäure ſei Conſtitution
n Beſtandtheil des Schwefels, der Schwefel beſtehe aus Vitriolöl und dem Schwefelſäu
Phlogiſtiſche
ſicht.
Princip der Verbrennlichkeit. Der vermeintliche Beweis für dieſen Satz
bildete eine der Hauptſtützen der Phlogiſtontheorie.

Glauber hatte bereits (wie er in ſeiner Schrift „von den dreien
Auflagen der Metallen, als Schwefel, Mercurio und Salz der Weiſen“
1666 beſchreibt) durch Erhitzen des nach ihm benannten Salzes mit Kohlen
und durch Behandlung der ſo gebildeten Schwefelleber mit Säuren Schwe-
fel erhalten, deutete aber ſeinen Urſprung falſch, indem er ihn aus den Koh-
len ableitete. Boyle ſtellte (vergl. Seite 107) durch Behandlung der
Schwefelſäure mit Terpenthinöl Schwefel dar, ließ es aber unentſchieden, ob
dieſer nicht ſchon in der Schwefelſäure enthalten geweſen ſei. Daß ſich
hierbei der Schwefel aus Schwefelſäure und Phlogiſton als ſeinen Beſtand-
theilen zuſammenſetze, lehrte zuerſt Stahl (vergl. Seite 111) in ſeiner
Zymotechnia fundamentalis (1697). Auf dieſe künſtliche Schwefelerzeu-
gung kam er in der Folge noch oft zurück; man kann dieſes Experiment als
die Grundlage der Phlogiſtontheorie betrachten, und es hatte für dieſe etwa
dieſelbe Wichtigkeit, wie Lavoiſier's Verſuche über die Verkalkung der
Metalle in verſchloſſenen Gefäßen (vergl. Theil I, Seite 305) für das anti-
phlogiſtiſche Syſtem. — Stahl ließ es allgemein anerkannt werden, daß
der Schwefel aus Schwefelſäure und Phlogiſton beſtehe. In ſeinem Spe-
cimen Becherianum (1702) ſpricht er ſich darüber aus: Sulphur inflam-

Ansichten über die Constitution des Schwefels und der Schwefelsäure.

mabili suo spoliatum, est acidum sal, spiritus aut olei sulphuris nomine famosum. Hoc acidum, si quocunque modo cum inflammabili substantia subtiliter subigitur et intimius permiscetur, fit iterum sulphur. Wie dieſe Anſicht ſelbſt von denjenigen Chemikern aus der erſten Hälfte des 18. Jahrhunderts, welche Stahl's Phlogiſtontheorie in ihrem ganzen Umfange keineswegs billigten, getheilt wurde, ſahen wir ſchon oben, Seite 115 ff. Ganz in gleicher Weiſe, wie Stahl, wenn auch nicht denſelben Ausdrücke ſich bedienend, erklärte auch St. F. Geoffroy 1708 die künſtliche Erzeugung des Schwefels, und bald wurde dieſer allgemein als ein ſchwefelſaures Salz, als ſchwefelſaures Phlogiſton betrachtet. So ſteht das Phlogiſton in St. F. Geoffroy's 1718 publicirten Verwandtſchaftstabellen an der Spitze der baſiſchen Körper, welche zu der Schwefelſäure Verwandtſchaft haben (vergl. Theil II, Seite 296). Der Schwefel wurde als ein dem Alaun und Vitriol analoges Salz betrachtet, wie ihn ſchon Libavius 1597 (vergl. Seite 305) mit dieſen Körpern zuſammengeſtellt hatte, meinte auch Boerhave in ſeinen Elementis Chemiae 1732: Si acidum (Schwefelſäure) pingui jungitur oleo (Brennbarem, Phlogiſton), dat sulphur; si terrae calcariae, alumen generat; si ferro, dat vitriolum ferri; si aeri, chalcanthum (blauen Vitriol) generat. Und in der Histoire de l'Academie des sciences für 1736 wird der Bericht über eine Abhandlung Lemery's, die den Alaun zum Gegenſtande hat, folgendermaßen eingeleitet: Un Acide est engagé ou dans un métal et c'est là le Vitriol, différent selon le métal, ou dans une pure terre blanche, et c'est l'alun; on peut ajouter, pour donner une idée plus complette: ou dans une matière grasse et huileuse, et c'est le Soufre commun. L'acide est toujours le même dans ces trois mixtes, et on ne l'appelle qu'acide vitriolique. — Dieſe Theorie war, wenngleich unrichtig, doch viel rationeller, als was bis zu der Phlogiſtontheorie über die Conſtitution des Schwefels geäußert worden war, und ſie erhielt ſich lange, obgleich noch manchmal Verſuche gemacht wurden, Stahl's einfache und alle qualitativen Erſcheinungen, die damals bekannt waren, recht gut erklärende Anſicht abzuändern; wie denn Homberg 1703 beweiſen wollte, der Schwefel enthalte außer Säure und brennbarem Weſen auch Erde und Metall. Nach ihm ſollten die drei erſteren Beſtandtheile ungefähr zu gleichen Theilen darin enthalten ſein; der metalliſche Beſtandtheil aber ſo äußerſt unbeträchtlich. Seine Meinung ſuchte er durch eine Analyſe des

Phlogiſtiſche Anſicht.

Schwefels mittelſt Terpenthinöls zu beweiſen; bei der Deſtillation ſei ſaures Waſſer übergegangen, und ziemlich viel feuerbeſtändige Erde zurückgeblieben; dabei habe ſich außerdem noch ein harziger Körper ausgeſchieden, welcher der brennbare Beſtandtheil des Schwefels ſei. — Solche Anſichten konnten vor Stahl's einfacherer Lehre nicht mehr aufkommen. Anſichten über Conſtitution Schwefels und Schwefelſäu

Ganz mit der phlogiſtiſchen Theorie im Einklang ließ ſich auch die Bildung des Schwefels auf naſſem Wege erklären, auf welche zuerſt von den Gebrüdern Gravenhorſt in Braunſchweig 1769 aufmerkſam gemacht wurde. Nach ihrer Angabe ſollte man friſches Wermuthkraut mit Glauberſalzſolution übergießen, und faulen laſſen; es bilde ſich Schwefel. Da man annahm, bei der Fäulniß eines Körpers gehe das Phlogiſton mit ihm weg, ſo erklärte ſich dieſe Erſcheinung ſehr einfach, welche bald durch andere Beobachtungen beſtätigt wurde. Bildung d Schwefels auf fem Wege.

Die Schwefelſäure ſelbſt wurde von den Phlogiſtikern als ein einfacher Körper betrachtet, und ſelbſt als die urſprüngliche Säure, welche, durch Miſchungen verändert, die anderen Säuren bilde (vergl. Seite 15).

Lange zweifelte kein Chemiker daran, daß die von Stahl aufgeſtellte Theorie über das Verhältniß der Schwefelſäure zum Schwefel richtig ſei. Kirwan ſuchte ſogar das quantitative Verhältniß der Beſtandtheile des Schwefels zu beſtimmen, und nahm 1782 an, in ihm ſeien 41 Gewichtstheile Phlogiſton mit 59 Schwefelſäure verbunden.) Unbeachtet blieb, daß zwar Boyle 1661 die Möglichkeit eingeſehen hatte, der Schwefel könne Beſtandtheil der Schwefelſäure ſein (vergl. Seite 107); unbeachtet blieb, daß Mayow dieſes geradezu behauptet hatte. Schon 1669 hatte dieſer in ſeinem Tractat de sal-nitro et spiritu nitro-aëreo die Anſicht verfochten, der Schwefel enthalte nicht fertig gebildete Schwefelſäure als Beſtandtheil, ſondern ſei im Gegentheil ein Beſtandtheil von dieſer. Schwefel vereinige ſich mit Laugenſalz ohne Aufbrauſen, und es finde keine Neutraliſation Statt, was nicht geſchehen könne, wenn in dem Schwefel eine ſo große Säure enthalten ſei. Es entſtehe vielmehr die Schwefelſäure aus dem Schwefel unter dem Einfluß des spiritus nitro-aëreus (vgl. S. 14 f. u. 191 ff.) Antiphlogiſtiſ Anſicht über Conſtitution Schwefels und Schwefelſäur

der Art, ut particulae sulphuris crebris particularum nitro-aërearum ictibus verberentur, atterantur, comminuanturque; ita ut particulae magis attritae et contusae tandem instar gladiolorum exacuantur et adeo super adeo attenuentur, ut eaedem a rigidis solidisque in flexiles fluidasque convertantur. Particulae sulphuris, postquam ita exacuuntur et

Verbrennung des Schwefels über Quecksilber und Bildung von schwefliger Säure und Schwefelsäure

ad fixorem perducuntur. in liquorem acrem acidumque convertuntur spiritumque sulphuris vulgarem constituunt.

Diese Ansicht Mayow's wurde, wie alle Ideen des scharfsinnigen Gelehrten, fast gar nicht beachtet, und die Lehre, daß Schwefel aus Schwefelsäure und Phlogiston bestehe, erhielt sich bis 1772. In diesem Jahre machte Lavoisier die Entdeckung, daß der Schwefel bei seiner Verbrennung an Gewicht zunehme, und daß also die sich bildende Säure, abgesehen von der aus der Luft ihr zutretenden Feuchtigkeit, mehr wiege als der Schwefel, von welchem sie ein Bestandtheil sein sollte; er fand noch, daß diese Gewichtszunahme auf einer Verbindung des Schwefels mit Luft beruhe. Nach der Entdeckung des Sauerstoffgases bestimmte Lavoisier die Zusammensetzung der Schwefelsäure genauer, in den Memoiren der Pariser Akademie für 1777; durch Erhitzen des Schwefels mit Quecksilber und Auffangen der sich entwickelnden Gase zerlegte er das erstere in schweflige Säure und Sauerstoff; von dem ersteren hatte er schon vorher nachgewiesen, daß er aus Schwefel und Sauerstoff bestehe.

Die qualitative Constitution der Schwefelsäure war somit ermittelt, aber über das Mengenverhältniß ihrer Bestandtheile herrschte noch Unsicherheit. Lavoisier bezieht sich in seinem Traité de chymie (1789) auf Berthollet, welcher 1782 bestimmt hatte, 69 Gewichtstheile Schwefel seien in der Schwefelsäure mit 31 Sauerstoff gesättigt, während ein anderer Versuch ihm das Verhältniß 72 zu 28 ergab. Noch am Anfang unseres Jahrhunderts hatte man sehr irrige Ansichten über den Schwefelgehalt der wasserfreien Schwefelsäure; nach Thenard sollten darin 58, nach Chenevix 61,5, nach Trommsdorff 70 Procent Schwefel enthalten sein. Das schon von Richter 1795 angegebene Resultat, die wasserfreie Säure enthalte 42 Procent Schwefel, wurde durch Bucholz 1804 (er fand 42,5) und durch Klaproth 1804 (er fand 42,3) bestätigt. Spätere Untersuchungen ergeben dann immer mehr annähernd das Verhältniß 40 Schwefel auf 60 Sauerstoff.

ältere Untersuchungen, daß der Schwefel unzerlegbar sei

Der Schwefel wurde in dem antiphlogistischen Systeme von Anfang an als ein chemisch einfacher Körper betrachtet. Keine Beachtung erregte die Hypothesen einiger Chemiker, welche gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts die gewagtesten Aussprüche über die Zusammensetzung von damals unzerlegbaren Körpern thaten; wie denn Curaudau 1799 den Schwe-

r eine Verbindung von Kohlenſtoff, Stickſtoff und Waſſerſtoff hielt, und Spätere Unter-
irtanner 1800 meinte, er beſtehe aus Sauerſtoff und Waſſ[illegible]ff. Mehr Schwefel ung
ſſchen erregte es, als H. Davy 1809 den Schwefel als zuſammengeſetzt
chtete. Aus Verſuchen, wo er Kalium mit Schwefelwaſſerſtoffgas be-
delt hatte, und das gebildete Schwefelkalium mit Salzſäure weniger
hwefelwaſſerſtoffgas entwickeln ſah, als dem Waſſerſtoff, welchen das
lium allein hervorgebracht hätte, entſprach — ſchloß er, in dem Schwe-
waſſerſtoffgas müſſe etwas enthalten ſein, was dem Kalium die Eigen-
ft nehme, aus wäſſeriger Säure Waſſerſtoffgas zu entwickeln, und die-
könne nur Sauerſtoff ſein, der ſich in dem Schwefel befinde. Ebenſo
hte er, Schwefelkalium, durch directe Verbindung ſeiner Beſtandtheile dar-
llt, gebe mit Salzſäure weniger Schwefelwaſſerſtoff, als dem von dem
lium allein zu entwickelnden Waſſerſtoff entſpreche; auch hier müſſe ein
il des Kaliums durch etwas Sauerſtoff aus dem Schwefel ſchon bei der
ung des Schwefelkaliums oxydirt werden. Mit dieſem vermeintlichen
weis des Sauerſtoffgehaltes des Schwefels ſtellte er nun noch Verſuche
t Berthollet dem Jüngern (vgl. bei Schwefelkohlenſtoff) zuſammen,
nach der Schwefel etwas Waſſerſtoff enthalte, und er ſchloß daraus, der
hwefel ähnele in ſeiner Zuſammenſetzung den vegetabiliſchen Subſtanzen,
d er verglich ihn namentlich mit den Harzen. — Gay-Luſſac und
énard widerlegten noch 1809 dieſen Irrthum, und die chemiſche Ein-
heit des Schwefels wurde ſeitdem nicht mehr ernſtlich angefochten.

Später erſt, als die Natur der wäſſerigen Schwefelſäure, wurde die Waſſerfreie Schwe-
ſe waſſerfreien erkannt, ſo frühe auch dieſer Körper ſchon beobachtet worden felſäure.
r. Baſilius Valentinus ſpricht bereits von einem kryſtalliniſchen
Salze, welches bei der Deſtillation des calcinirten Vitriols erhalten werden
könne, und in Uebereinſtimmung damit, daß er die anderen Producte dieſer
Deſtillation als sulphur und mercurius philosophorum bezeichnet (vergl.
Seite 304), nennt er auch dieſes Salz ein philoſophiſches. Eine deutliche
Beſchreibung davon finde ich aber erſt in dem Cours de chymie (1675)
ſs an eigenthümlichen Beobachtungen reichen N. Lemery's. Dieſer ſagt,
n er von dem Vitriolöl handelt: Il m'est une fois arrivé qu'ayant mis
ans mon fourneau une cornue dont les deux tiers étoient pleins de
itriol d'Allemagne desseiché, pour en tirer les esprits: Je fis distiller
premier lieu le phlegme et l'esprit sulphureux, lesquels je retiray de

ſſerfreie Schwe- felſäure.

mon balon; je le r'adaptay ensuite, et par un grand feu continué pendant trois jours et trois nuits, je fis distiller l'esprit acide en la manière accoûtumée; quand les vaisseaux furent refroidis, je fus bien étonné de ne trouver dans mon balon qu'une masse de sel ou d'huile de vitriol congelée. Ce sel étoit si caustique et si brûlant, que quand le moindre petit morceau touchoit à la main, on sentoit d'abord une cuison insupportable et l'on étoit contraint de mettre promptement la main à l'eau; il fumoit toujours, et quand on en jettoit dans l'eau, il se faisoit le même bruit que si l'on y eut jetté un charbon allumé; il echauffoit même l'eau très considérablement, et plus que l'huile de vitriol ordinaire. Je garday cet esprit congelé environ six mois; puis après il se mit en une liqueur dont je me suis servi comme d'huile de vitriol, car c'en était effectivement. Il me semble que cette opération montre bien, que l'huile de vitriol contient des parties de feu. — Das Erſcheinen dieſes Salzes bei der Deſtillation von Eiſenvitriol und nachher öfters beſchrieben. — Daß man aus rauchender Schwefelſäure ein ſolches Salz erlangen kann, wurde erſt ſpäter beobachtet. Cl. J. Geoffroy erwähnt 1742 kurz, daß er bei der Deſtillation von Vitriolöl einen ſalzigen Körper erhalten habe, der indeß keineswegs waſſerfreie Säure geweſen zu ſein ſcheint. Ihre Gewinnung auf dieſe Art beſchrieb J. C. Bernhardi in ſeinen »chymiſchen Verſuchen und Erfahrungen« (1755); er nannte ſie sal volatile olei vitrioli. Bernhardt unterſchied auch dieſe Art von feſter Säure von der wäſſerigen Vitriolſäure, welche ſchon über dem Gefrierpunkte des Waſſers feſt wird, während andere Chemiker dieſe beiden Körper unter dem gemeinſchaftlichen Namen oleum glaciale verwechſelten. Daß das wahre Eisöl waſſerfreie Schwefelſäure ſei, behaupteten zwar ſchon Scheele und Guyton de Morveau 1786, aber ohne die Beiſtimmung der andern Chemiker. Dieſe hielten die rauchende Schwefelſäure für theilweiſe phlogiſtiſirt, ebenſo wie die rauchende Salpeterſäure dieſe Eigenſchaft einem Gehalte an phlogiſtiſirter verdanke. Der ſalzartige Körper aus der waſſerfreien Schwefelſäure wurde deßhalb für eine Verbindung von Vitriolöl mit phlogiſtiſirter Schwefelſäure (ſchwefliger Säure) gehalten, welche Anfich von Fourcroy in den Pariſer Memoiren für 1785 entwickelt, und von den meiſten Chemikern getheilt wurde (ſo z. B. von Dollfuß, welche 1785 zuerſt bemerkte, daß jener Körper im trocknen Zuſtande die blauen Farben nicht verändert, welche das Vitriolöl röthet). Dieſe Meinung er

ſich lange, und man nahm an, die waſſerfreie Schwefelſäure absorbire Waſſerfreie S
ihrem Zerfließen Sauerſtoff, um zu nicht rauchendem Vit[illegible] zu wer- feiſäure.
. Daß dieſes nicht der Fall iſt, bewies F. C. Vogel in Baireuth
12; obgleich alle ſeine Verſuche zeigten, daß der kryſtalliniſche Körper
entwäſſerte Schwefelſäure ſei, nahm Vogel doch Anſtand, dieſes zu
ben, weil man jene Subſtanz aus ihrer Verbindung mit Waſſer durch
Concentration nicht abſcheiden könne; er hielt ſie deßhalb (Winterl's
ſichten folgend, vergl. Thl. II. Seite 282 ff.) für entwäſſerte, aber zu-
mit einem unwägbaren begeiſtenden Princip verbundene, Schwefel-
. Dieſe letztere Schlußfolgerung wurde nicht angenommen, aber was
el's Verſuche ſonſt wahrſcheinlich machten, daß das wahre Eisöl ent-
te Schwefelſäure ſei, wurde bald noch von vielen anderen Chemikern
nnt. — Auf die ſpätere Beſtreitung dieſes Verhältniſſes zwiſchen
ſogenannten waſſerfreien Schwefelſäure und dem ſogenannten Hydrat
wir hier nicht näher einzugehen.

Viel früher, als die Schwefelſäure, war die ſchweflige Säure darge- Schweflige S
, aber viel ſpäter wurde ihre eigenthümliche Natur erkannt. — Daß Früheren Beh
mungen darü
Dämpfe des brennenden Schwefels ſchon zu Homer's Zeit als Räu-
gsmittel bekannt waren, wurde ſchon oben (Seite 301) erwähnt.
Reinigen von Zeugen wurden ſie ſchon zu Plinius' Zeiten ange-
t; von einer ſchlechtern Art des Schwefels ſagt dieſer: Huic ge-
unus tantum est usus ad suffiendas lanas, quoniam candorem
mollitiemque confert. Die bleichende Wirkung auf Pflanzen-
kannte auch Paracelſus, welcher in ſeinem Tractat von natür-
Dingen ſagt: »Der rohe Sulphur hat eine Art an ſich, daß er rothe
weiß macht, durch ſeinen Rauch, als die rothen Roſen« u. ſ. w.
Libavius finde ich zuerſt eine Vorſchrift, die Dämpfe des (ohne Zuſatz
Salpeter) brennenden Schwefels zu concentriren. In ſeiner Alchymia
595) beſchreibt er folgende Methode: Campana vitrea lutata, vel alem-
vastus rostratus, a filo ferreo suspenditur. Subtus accommoda-
paropsis lata, siquidem campana usurpatur; sin alembicus, recepta-
um admovetur rostro Imponitur concha in strata ferrea lamella.
hanc sulfur collocatum incenditur per ferrum ignitum, operaque
ur, ut fumus ascendat recta; id quod facilius assequere, si in sum-
sit angustum spiraculum. Si absumta est pars, sufficitur nova, et

weflige Säure. ihre Bereitungsarten betreffend.

spiritus congulatus defluit. — — Si sulphur purum est, spiritus currit al[illegible] sin impurum, a flamma vitiatur et nigrescit. Potes men corrigi destillando. Er fügt noch hinzu, daß man so aus 5 ℔ den Schwefel kaum 1 Pfund des spiritus erhalte, und daß Andere Schwefel unter einem Helm verbrennen laſſen, an deſſen Schnabel ein Weingeiſt gefülltes Gefäß vorgelegt iſt. — Von den Dämpfen des bren den Schwefels wußte van Helmont, daß ſie die Flamme erlöſchen chen, und ſie werden deßhalb von ihm als spiritus sylvestris (vrgl. Th Seite 122) bezeichnet. In einem Gefäß, worin ein Schwefelfaden gebr hat und erloſchen iſt, brennt ein neu angezündeter nicht, ſondern er augenblicklich, non quidem a fumo sulphureo, sed a Gas sylvestri, c solus odor flammam exstinguit; non quidem materiali flatu, sed o suo. Imo nedum lychnium sulfuratum, sed etiam flammam exstin candelae.

Unterſcheidung derſelben von der Schwefelſäure.

Die ſchweflige Säure war bisher immer mit der Schwefelſäure wechſelt worden; da die ohne Zuſatz von Salpeter aus brennendem S fel gewonnene Flüſſigkeit ſich doch bald als mit derjenigen einerlei er welche aus brennendem Schwefel und Salpeter gewonnen wird, ſo man beide für einerlei und nannte ſie auch mit demſelben Namen; L lius Valentinus nennt die letztere oleum sulphuris (vergl. Seite und ebenſo Libavius die erſtere, für welche er noch außerdem die B nung spiritus sulphuris hat. — Den Unterſchied zwiſchen der ſchwe und der Schwefelſäure beſtimmte zuerſt Stahl. Von der Bereitun erſtern handelt er in mehreren ſeiner Schriften, am gedrängteſten in Specimen Becherianum (1702). Nachdem er hier davon geſprochen daß das Vitriolöl die ſtärkſte aller Säuren ſei, fährt er fort: E cc quando subtiliatum seu volatile redditum est, omnibus mineralibus dis debilius est, fortius tamen aceto. Quamvis sapore nullam ac tem sensibilem prae sese ferat, sed solum acerbitatem lenem, quae mitu quodam linguam feriat. Differentia haec ejusdem acidi su versa sui consistentia, his experimentis deprehenditur. Sulphur a datur ellychnio, ut tranquillissime ardeat; huic fumo, sub alude sito, adaptentur lintea, aut stuppae, crassa solutione salis alcali n factae. Ita fumus hic volatilis accrescit isti alcali. Hoc novum positum sal, si spiritu aut oleo vitrioli imbuatur, exhalat illum spir volatilissimum promptissime. Qui, si ita concentratus, objecto

latili urinoso denuo concentretur, concrescit cum hoc in tale sal Schwefligs
latile ammoniacale, cujus haud exigua est penetrantia. Quando vero
ad sal compositum, ex alcali fixo et acido hoc volatili, in aqua solu-
m libero aëri permittitur, ibi convertitur denuo volatile hoc sulphu-
um acidum in fixum (Schwefelſäure). (Das hier beſchriebene ſchwefligs
ure Kali wurde nach ſeinem Entdecker lange noch sal sulphuratum Stahlii,
Stahl's Schwefelſalz, genannt.) In ſeinen Observationibus chymico-
hysico-medicis (1697) theilte er ſchon die Wahrnehmung mit, daß ein
it ſchwefliger Säure geſättigtes Waſſer im Winter gefriert und geruchlos
ieb, ohne daß Säure entweicht, welche nach dem Aufthauen wieder wahr-
ehmbar iſt; in ſeiner Zymotechnia (1697) berichtete er, daß die durch
hweflige Säure gebleichten Pflanzen ihre Farbe, wenn auch etwas ver-
ert, dadurch wieder erhalten, daß man etwas Schwefelſäure zuſetzt. —
r unterſchied alſo zwei Säuren aus dem Schwefel als acidum volatile
d fixum; von der erſtern glaubte er, ſie entſtehe aus der letztern, wenn
ie durch etwas Phlogiſton flüchtig gemacht werde; ſo entſtehe flüchtige
chwefelſäure, wenn man Vitriolſäure aus einer Retorte mit einem Riß
ühre, durch welchen Kohlendämpfe eindringen und die Säure phlogiſti-
iren können. Nach Stahl ſteht die flüchtige Schwefelſäure zwiſchen dem
chwefel und der Schwefelſäure, ſie iſt eine Verbindung von Schwefelſäure
t wenig Phlogiſton, der Schwefel eine phlogiſtonreichere Verbindung der-
ben Beſtandtheile. Deßhalb heißt die ſchweflige Säure bei den Anhängern
s Stahl'ſchen Syſtems phlogiſtiſirte Vitriolſäure, und ihre Entſtehung bei
m Verbrennen des Schwefels wurde durch die Annahme erklärt, es zerlege
ch dabei ein Theil des Schwefels in Phlogiſton und Schwefelſäure, welche
tere mit einem andern Theile unzerlegten Schwefels zu ſchwefliger Säure
ſammentrete.

In der Stahl'ſchen Schule wurde ſeitdem die Verſchiedenheit der
chtigen und fixen Schwefelſäure immer anerkannt, ungeachtet einige andere
hemiker noch ihre Identität behaupteten, wie denn z. B. Boerhave in
inen Elementis chemiae (1732) von der erſtern meint: Spiritus sulphu-
is, oleum per campanam dictum, est ipsum vitrioli oleum.

Stahl's Anſicht über die Conſtitution der ſchwefligen Säure wurde
n allen ſeinen Anhängern getheilt; ſo erklärte dieſe Säure namentlich Ca-
endiſh 1766 gleichfalls für phlogiſtiſirte Schwefelſäure (vgl. Th. I., S. 232).
Prieſtley ſtellte 1775 die ſchweflige Säure im Gaszuſtande dar. Er

Schweflige Säure. nannte dieſe Luftart vitriolic acid air, und conſtatirte ihre Entſtehung aus Schwefelſäure mit verbrennlichen Körpern. Um dieſe Zeit erhielt die ſchweflige Säure bei mehreren Schriftſtellern noch einen Namen, welcher leicht zu Verwechſelungen Anlaß geben kann; man nannte ſie nämlich Schwefelſäure, im Gegenſatz zu der eigentlichen Schwefelſäure, welche als Vitriolſäure bezeichnet wurde.

Daß die ſchweflige Säure das Zwiſchenglied zwiſchen Schwefel und Schwefelſäure bildet, wurde auch von den Antiphlogiſtikern anerkannt. Daß der Unterſchied nicht in einem Phlogiſtongehalt der erſtern, ſondern in dem ungleichen Sauerſtoffgehalte beider Säuren liegt, zeigte Lavoiſier 1777.

Unterſchweflige Säure. Stahl ſpricht ſchon in ſeinen »Gedanken und Bedenken von dem Sulphure« (1718) von der Auflöſung des Eiſens in wäſſeriger ſchwefliger Säure zu einer rothgelben Flüſſigkeit, und von der Bildung von Eiſenvitriol aus der letztern. Daß ſich das Eiſen in ſchwefliger Säure ohne Gasentwicklung auflöst, entdeckte Berthollet 1789, welche Wahrnehmung Fourcroy und Vauquelin (1798) auch auf das Zink und das Zinn ausdehnten. Das Studium der Verbindungen, welche auf dieſe Art entſtehen, wurde noch weſentlich durch Chauſſier's Entdeckung des unterſchwefligſauren Natrons (1799) angeregt, deſſen Bildung dieſer bei der Bereitung von Soda durch Glühen des ſchwefelſauren Natrons mit Kohle wahrnahm. Chauſſier fand noch, daß man daſſelbe Salz aus ſchwefliger Säure mit Schwefelnatrium oder aus ſchwefligſaurem Natron mit Schwefelwaſſerſtoff erhalten kann, und hielt es für ſchwefelhaltiges hydrothionſaures Natron (hydrosulfure sulfuré de soude). Vauquelin zeigte ſogleich, daß es ſchwefelſaures Natron mit Schwefel verbunden ſei, und entdeckte ſeine Darſtellung durch Kochen des ſchwefligſauren Natrons mit Schwefel. Er betrachtete die unterſchwefligſauren Salze als sulfites sulfurés, ſchwefelhaltige ſchwefligſaure Salze. Berthollet meinte 1803, in ihnen ſei mit der ſchwefligen Säure nicht Schwefel, ſondern Schwefelwaſſerſtoff verbunden, ohne daß dieſe Meinung jedoch weitere Unterſtützung fand. Die unterſchwefligſauren Salze wurden nach Vauquelin's Anſicht betrachtet, bis Gay-Luſſac 1813 die Anſicht aufſtellte, ſie möchten eine niedrigere Oxydationsſtufe des Schwefels, als die ſchweflige Säure, enthalten, welche erſtere er zuerſt acide per-
reux, ſpäter acide hyposulfureux nannte. Dieſe Anſicht wurde durch
iel 1820 beſtätigt.

Die Unterſchwefelſäure entdeckte Welter 1819, indem er Braunſteinu Unterſchwefelſä
mittelſt ſchwefliger Säure unterſuchen wollte, und ein Salz erhielt, deſſen Säure Baryt nicht fällte. Er vereinigte ſich mit Gay-Luſſac zu einer Unterſuchung, welche die Exiſtenz einer neuen Oxydationsſtufe des Schwefels nachwies. — Die Entdeckung der anderen Säuren dieſes Körpers gehört der neueſten Zeit an.

Wenn man erwägt, wie frühe die Bereitung der Schwefelmilch aus Schwefelwa
der Schwefelleber bekannt war (vgl. Seite 301), ſo ſollte man glauben, das Schwefelwaſſerſtoffgas müſſe ſchon frühe beobachtet worden ſein. Doch findet man lange Zeit nicht einmal eine Erwähnung des üblen Geruches, welcher ſich bei jener Präcipitation des Schwefels zeigt. Es iſt möglich, daß unter der allgemeinen Bezeichnung: ſchweflige Dämpfe, wie ſie ſich bei Schriftſtellern des 16. und 17. Jahrhunderts manchmal findet, auch Schwefelwaſſerſtoff einbegriffen geweſen ſein kann. So ſagt N. Lemery in ſeinem Cours de Chymie (1675), nachdem er die Darſtellung der Schwefelmilch beſchrieben hat: on doit éviter de faire cette opération dans les lieux où il y a de la vaiſelle d'argent, parceque la vapeur qui ſort du ſoûlfre, la noircit; und Schwefeldämpfe derſelben Art meinte vielleicht ſchon Libavius, wenn er in ſeiner Alchymia (1595) ſagt: cerussatae facies caveant sibi a fumo sulphuris, quo denigrantur. — Daß die Luft aus Schwefelwaſſern Silber ſchwarz anlaufen läßt, wie es auch Schwefelleber thut, erwähnte Boyle in ſeinen Experiments and considerations touching colours (1663); auf dieſelbe Reaction der Schwefelwaſſer und auf ihren Geruch machte Fr. Hoffmann aufmerkſam, auch auf den Geruch, der ſich bei der Präcipitation der Schwefelmilch zeigt (Sulphur solvitur facile in lixivio, et cum acido summo cum foetore, wie faule Eier, in pulverem lividum praecipitatur, ſagt er in ſeiner Sammlung observationum physico-chymicarum selectiorum, 1722).

Daß die luftförmige Flüſſigkeit, welche ſich bei der Zerſetzung der Schwefelleber durch Säuren entwickelt, entzündlich iſt, entdeckte Meyer in Osnabrück (in ſeinen chemiſchen Verſuchen zur Erkenntniß des Kalks, 1764); dieſe Eigenſchaft war auch H. M. Rouelle, welcher ſie in ſeinen Vorleſungen zu zeigen pflegte, und Anderen bekannt. In einer Abhandlung über die Luft in Mineralwäſſern (Journal de Médecine, 1774) verſicherte Rouelle, die Entzündlichkeit der Schwefelleberluft ſchon 1754 wahrgenommen

elwasserstoff. zu haben; er machte hier noch darauf aufmerksam, daß dieses Gas von Wasser stark absorbirt werde, welches seinen Geruch annehme und mit der Zeit Schwefel absetze. Durch Meyer und Rouelle wurde auch die giftige Eigenschaft dieses Gases erkannt. Der Letztere wies zuerst auf eine Uebereinstimmung zwischen der Luft aus Schwefelleber und der aus Schwefelwassern sich entwickelnden hin, sofern beide das Silber schwärzen.

Genauer wurde das Schwefelwasserstoffgas durch Scheele untersucht. In seiner Abhandlung von Luft und Feuer (1777) lehrte er diese Luft aus Kalk- oder Kalischwefelleber oder aus Schwefelmangan mit Säuren bereiten; als die beste Darstellungsmethode empfahl er die aus Schwefeleisen. Er bemerkte noch, daß sich diese Luft bilde, wenn man Schwefel in Wasserstoff erhitze. Scheele war auch der Erste, welcher eine bestimmtere Ansicht über die Constitution dieses Gases aussprach; er meinte, es bestehe aus Schwefel, Phlogiston und Hitze; den Schwefel lehrte er durch Einwirkung der Salpetersäure oder des Chlors daraus abscheiden. — Vor ihm hatte Meyer gemeint, der Schwefel werde von dem Dampfe, welcher bei der Zersetzung der Schwefelleber sich bilde, nur mitgerissen und sei die Ursache seiner Entzündlichkeit; Rouelle hatte 1774 gemeint, durch Waschen mit Wasser könne man dem Gase den Schwefel entziehen, und es sei dasselbe, wie die entzündliche Luft aus den Metallen; Baumé hatte in demselben Jahre die Schwefellebergluft für sehr reich an Phlogiston erklärt, und ihre giftigen Eigenschaften und ihre Brennbarkeit hieraus ableiten wollen.

Zunächst nach Scheele arbeitete Bergman darüber, in den Abhandlungen der Stockholmer Akademie für 1778 und in einer Dissertation de aquis medicatis calidis arte parandis. Er bewies die Identität der Schwefelleberluft mit der in Schwefelwassern befindlichen, und lehrte viele Reactionen kennen, welche diese Luft mit Metallsolutionen zeigt. Er sprach auch davon, daß dieses Gas Lackmustinctur röthet, schien jedoch zu glauben, daß dieses nur bei nicht gewaschenem Gas eintrete.

Die Schwefelleberluft wurde jetzt von vielen Chemikern untersucht, von allen, welche über brennbares Gas Versuche anstellten. Ich hebe hier nur die wichtigsten Forschungen hervor. — Scheele's Ausspruch über die Constitution dieses Gases war von den meisten Anhängern der Phlogistontheorie so aufgefaßt worden, daß sie es als eine Verbindung von Schwefel mit Wasserstoff (welcher damals meist als identisch mit Phlogiston galt) und Wärmestoff betrachteten. Diese Ansicht wurde durch Gengembre

beſtätigt, welcher 1785 der Pariſer Akademie eine Abhandlung darüber vor- Schwefelwaſſer-
legte. Nach ihm bildet ſich dieſes Gas aus Schwefelleber durch Säure un-
ter Zerſetzung des Waſſers, deſſen Beſtandtheile einen Theil des bisher mit
dem Alkali verbundenen Schwefels zu dem hepatiſchen Gas, einen andern
zu Schwefelſäure machen. Demgemäß erhielt dieſe Luftart, welche bisher
nach Scheele als ſtinkende Schwefelluft, meiſt aber als Schwefelleber- oder
hepatiſche Luft benannt worden war, die Bezeichnung hydrogène sulfuré.
Gegen die Annahme einer ſolchen Conſtitution dieſes Gaſes ſprach ſich
Kirwan aus in den Philosophical Transactions für 1786. Er be-
hauptete, daſſelbe enthalte keinen Waſſerſtoff als weſentlichen Beſtandtheil,
wenn es aus Schwefelleber (die man damals noch für eine Verbindung von
Schwefel mit Alkali hielt) dargeſtellt ſei; wohl enthalte das aus Schwefel-
leber entwickelte Gas Waſſerſtoff, aber nur beigemengt. Das hepatiſche Gas
ei Schwefel, welcher durch Wärmeſtoff in Luftform gebracht ſei. Kirwan
unterſuchte übrigens die Niederſchläge, welche dieſes Gas in Metalllöſungen
hervorbringt, genauer als irgend Einer vor ihm; er zuerſt lieferte den Be-
weis, daß es wirklich ſaure Eigenſchaften hat, im reinen Zuſtande Lackmus-
tinctur röthet, und ſich mit den Alkalien und Erden verbindet.

Kirwan's Anſicht über die Conſtitution des Schwefelwaſſerſtoffga-
ſes fand keine Anhänger. — In der chemiſchen Analyſe wurde dieſer Kör-
per jetzt öfter angewandt, zunächſt zur Abſcheidung des Bleies, wie denn
Fourcroy und Hahnemann 1787 das damit geſättigte Waſſer zur
Weinprobe empfahlen. — Vollſtändiger wurde dieſer Körper noch 1796 durch
Berthollet unterſucht, welcher ſeine Eigenſchaften und Verbindungen ge-
nauer beſtimmte, und es als eine wahre, ſauerſtofffreie, Säure hinſtellte.

In die deutſche Nomenclatur wurde die Bezeichnung Schwefelwaſſer-
gas durch Scherer und Gilbert in den letzten Jahren des vorigen Jahr-
hunderts, der Name Hydrothionſäure durch Trommsdorf 1801 ein-
geführt.

Die ſchwefelreichere Verbindung mit Waſſerſtoff beobachtete zuerſt Waſſerſtoffſch
Scheele. In ſeiner Abhandlung von Luft und Feuer (1777) berichtete
er, wenn man zu einer Auflöſung des Schwefels in Alkali viel Säure
auf einmal gieße, ſo entſtehe weniger ſtinkende Luft und es bilde ſich ein
blaues Oel, welches an der Luft bald dick und hart werde. Scheele
meinte, dieſes Oel ſei eine ähnliche Verbindung, wie die ſtinkende Schwefel-
luft, nur enthalte das erſtere weniger Hitze und Phlogiſton, und ſei deßhalb

Wasserschwefel. nicht luftförmig. Zunächst machte auf diese Verbindung wieder Be
let (1796) aufmerksam, welcher sie als soufre hydrogèné, im G
zu dem hydrogène sulfuré, bezeichnete. Erst später wandten and
miker dieser Substanz ihre Untersuchung zu.

Schwefelkohlenstoff. In der eben erwähnten Abhandlung (1777) Scheele's gie
auch an, daß der Schwefel und die Kohle bei dem Erhitzen eine st
durch Wasser nicht absorbirbare Luft geben, welche er für Schwefe
stoff hielt, und aus dem Schwefel durch das Phlogiston der Kohlen
glaubte. Es läßt sich nicht wohl entscheiden, ob Scheele hier den
des Schwefelkohlenstoffs wahrgenommen habe. In flüssigem Zust
hielt diesen Körper zuerst Lampadius *) 1796 zufällig, als er S
kies mit Kohlen destillirte; doch gelang es ihm nicht, denselben wieder
stellen. Bei den Streitigkeiten über das Kohlenoxydgas (vgl. Seite
untersuchten Clément und Désormes 1802, ob wirklich die Ko
hinlängliche Menge von Wasserstoff enthalte, daß man in dem Kohl
gas Wasserstoff als wesentlichen Bestandtheil anzunehmen habe; sie s
zu dem Ende auch die Einwirkung des Schwefels auf glühende
und erhielten den Schwefelkohlenstoff auf die Weise, wie man auch je
diese Verbindung gewöhnlich darstellt; auch seine Bildung aus Ko
Schwefelantimon beobachteten sie. Sie hielten die entstehende Fl

*) Wilhelm August Lampadius war 1772 zu Hehlen, einem brau
gischen Dorfe, geboren. Er erlernte zu Göttingen die Apothekerku
studirte dann daselbst Naturwissenschaften. Nach einer Reise durch
wurde er 1794 außerordentlicher und 1795 ordentlicher Professor der
und Hüttenkunde an der Bergakademie zu Freiberg, wo er besonders
wissenschaftliche Begründung der Metallurgie thätig war. Er star
Von seinen Schriften gehören mehrere der Meteorologie an; auf die
haben Bezug: »Kurze Darstellung der Theorien über das Feuer« (1793
träge zur Erweiterung der Chemie und deren Anwendung« (1804),
matische chemische Darstellung der einfachen Naturkörper u. s. w.«
»Grundriß der Elektrochemie« (1817), »Handbuch der chemischen Ana
Mineralkörper« (1801, Nachträge dazu 1818), »Erfahrungen im Geb
Chemie und Hüttenkunde« (2 Bde., 1816 u. 1817), »Grundriß der tec
Chemie« (1815), »Experimente der technischen Chemie« (1815), »H
der Hüttenkunde« (4 Bde., 1801 — 1810, neue Auflage 1817 — 1818
plemente dazu 1818 — 1826), »Handwörterbuch der Hüttenkunde«
»Grundriß der allgemeinen Hüttenkunde« (1827), und mehrere
Schriften.

uerſt für Waſſerſtoffſchwefel, überzeugten ſich aber bald von ihrer Eigenthüm- Schwefelkohlen-
ichkeit, und erklärten ſie für eine waſſerſtofffreie Verbindung von Schwefel mit Kohle. Sie erhielten den Schwefelkohlenſtoff noch nicht vollkommen rein, und hielten den mit Schwefel faſt bis zur Conſiſtenz geſättigten für verſchieden von dem flüſſigen; ſie meinten, es ſei möglich, daß ſelbſt eine gasförmige Verbindung von Kohle mit Schwefel exiſtire. Berthollet erklärte ſogleich, daß die Verſuche von Déſormes und Clément den Kohlenſtoffgehalt der neuen Verbindung darzuthun ſcheinen, daß aber die große Flüchtigkeit derſelben anzeige, daß auch Waſſerſtoff in ihr enthalten ſei. Lampadius erhielt 1803 die ſchon 1796 wahrgenommene Flüſſigkeit wiederum bei der Deſtillation ſchwefelkieshaltenden Holzes, und lehrte ſie nun aus Schwefelkies und Kohle darſtellen. Er konnte in den Verbrennungsproducten keine Kohlenſäure auffinden, und glaubte, dieſe ſeien nur ſchweflige Säure und Waſſer; hiernach und nach der vermeintlichen Beobachtung, jener Körper theile dem Waſſer alle Eigenſchaften mit, welche dieſes mit Schwefelwaſſerſtoff geſättigt zeige, hielt er ihn für eine Verbindung von Schwefel und Waſſerſtoff, die er als Schwefelalkohol bezeichnete, und welche von dem durch Clément und Déſormes erhaltenen Körper verſchieden ſei. Doch ſtimmten die phyſikaliſchen Eigenſchaften beider Subſtanzen vollkommen überein, und Amedée Berthollet publicirte 1807 eine Unterſuchung, wonach Clément's und Déſormes' Schwefelkohlenſtoff keine Kohle enthalten und nur aus Schwefel und Waſſerſtoff beſtehen ſollte. A. Berthollet ſtützte ſich dabei darauf, das Gas dieſes Körpers gebe mit Sauerſtoff verbrannt keine Kohlenſäure. Er behauptete, die Kohle enthalte immer Waſſerſtoff, und ebenſo der Stangenſchwefel; aus der Einwirkung beider bilde ſich bei der Rothglühhitze flüſſiger Waſſerſtoffſchwefel, bei ſtärkerer Hitze eine gasförmige Verbindung von Schwefel, Kohle und Waſſerſtoff. Auch Vauquelin ſprach ſich 1807 für dieſe Anſicht über die Conſtitution des von Clément und Déſormes ſo genannten Schwefelkohlenſtoffs aus, und behauptete, daß nichts auf einen Kohlenſtoffgehalt deſſelben ſchließen laſſe, auf Verſuche geſtützt, welche er mit Robiquet angeſtellt hatte. Dieſe Meinung erhielt ſich auch, bis Cluzel der Pariſer Akademie 1811 eine Unterſuchung vorlegte, wonach jene Verbindung Kohlenſtoff, Waſſerſtoff, Schwefel und Stickſtoff enthalten ſollte. Berthollet, Thénard und Vauquelin berichteten über dieſe Arbeit, auf Verſuche hin, welche der Letztere anſtellte. Vauquelin zerſetzte jene Verbindung mittelſt glühenden Kupfers, und

erhielt dabei Schwefelkupfer und Kohle; er bestimmte die Zusammensetzung zu 14 — 15 Procent Kohle auf 86 — 85 Schwefel, welche Zusammensetzung Berzelius' und Marcet's 1812 ausgeführte Untersuchung bestätigte, in welcher der Schwefelkohlenstoff durch glühendes Eisenoxyd zerlegt wurde.

Schwefelmetalle.

In früher Zeit bereits waren Schwefelmetalle bekannt, wie das Schwefelantimon, das Schwefelarsenik, der Zinnober u. s. w., ohne daß jedoch damit eine Kenntniß der Bestandtheile verbunden gewesen wäre. Wichtiger als die Beweise für frühes Bekanntsein natürlich vorkommender Schwefelmetalle ist für die Chemie die Angabe, wann zuerst solche Verbindungen künstlich dargestellt wurden, weil die Synthese hier, wie bei vielen andern Körpern, sogleich zu einer Ansicht über die Constitution leitete. Bei den alexandrinischen und griechischen Alchemisten vom 5. Jahrhundert an findet man zuerst Mittheilungen, wonach sie bereits Schwefel mit Metallen zu vereinigen suchten; diese Mittheilungen sind jedoch meist unklar und ohne Angabe bestimmter Resultate. Diese findet man im 8. Jahrhundert bei Geber, welcher in seiner Summa perfectionis magisterii sich folgendermaßen ausspricht: Qui in praeparatione sulphur commiscere et amicare corporibus noverit, sciet unum de secretis naturae maximum. — — Quodcunque corpus (metallicum) ex ipso (sulphure) calcinatur, acquirit pondus sine dubio; aes quoque assumit ex eo solis effigiem; Mercurio quoque associatum et assatum per sublimationem fit usufur (Zinnober). Calcinantur denique omnia corpora ex eo facile, praeter Solem et Jovem; Sol vero difficillime. Als Verbindungsproducte des Schwefels mit Metallen kannte er also das Schwefelkupfer und den Zinnober; er wußte, daß der Schwefel sich nicht leicht mit dem Golde vereinigt, und daß seine Verbindung mit Metallen diese schwerer macht. Die Einwirkung des Schwefels auf geschmolzene Metalle besprachen nachher die Alchemisten als eine häufig vorkommende Sache; Albertus Magnus im 13. Jahrhundert weiß in seiner Schrift de rebus metallicis, daß der Schwefel sich mit allen Metallen, außer dem Golde, auf diese Art verbinden kann, und erklärt dies durch die Annahme ähnlicher Bestandtheile in dem Schwefel und den Metallen (vgl. Theil II, Seite 288).

Vermuthung des Schwefels in den natürlichen.

Der Umstand, daß man das hypothetische Princip der Verbrennlichkeit in den gediegenen Metallen als sulphur bezeichnete, macht den Nachweis

was unſicher, wann man in natürlich vorkommenden Schwefelmetallen Schwefelmet
n Schwefelgehalt beſtimmt erkannt habe, da die Angabe, in einem Mine- Erkenntniß Schwefels in natürliche
l ſei sulphur enthalten, keineswegs immer in dem letztern Sinne gedeutet erden darf. Doch ſcheint mit Sicherheit aus Albertus Magnus' usſage hervorzugehen, daß ihm der Schwefelgehalt natürlicher Schwefel- etalle bereits bekannt war. Er bezeichnete dieſe in ſeiner Schrift de rebus etallicis ziemlich allgemein als Marchasitas, dieſes Wort etwa in der bedeutung nehmend, wie nachher die Bezeichnung Kieſe oder Glanze ge- ucht wurde, begriff aber beſtimmt auch den Schwefelkies darunter. Von r Marchasita ſagt er nun: Ipsam habere sulphureitatem comperi- us manifesta experientia. Nam cum sublimatur, ex illa emanat sub- antia sulphurea manifesta comburens. Et sine sublimatione simili- r perenditur illius sulphureitas. Nam si ponatur ad ignitionem, on suscepit illam, priusquam inflammatione sulphuris inflammetur ardeat. — Bei Baſilius Valentinus im 15. Jahrhundert bedeutet lphur der Metalle oder des Antimons faſt nie den Schwefel aus den chwefelmetallen oder aus dem Schwefelantimon; doch kannte er den Ge- alt des letztern an gemeinem Schwefel. Er unterſcheidet im »Triumphwagen s Antimonii« von dem natürlichen vorkommenden Spießglanzerz zwei Arten, raues und weißes), und ſagt, das eine (Grauſpießglanzerz) enthalte viel chwefel, das andere (Weißſpießglanzerz) nicht; daß er unter dieſem chwefel gemeinen verſteht, geht aus einer andern Stelle derſelben chrift hervor, wonach ſich aus jenem Erz ziehen laſſe »ein Schwe- l, welcher da brennt wie ein anderer gemeiner Schwefel, ſo daß man chſenpulver daraus bereiten kann«. Hinſichtlich des Schwefelantimons nnte auch Glauber den Schwefelgehalt (vgl. Theil II, Seite 302). unkel leugnete in ſeinen »chymiſchen Anmerkungen von denen principiis ymicis«, daß in dem Bleiglanz, dem Silberglanz, dem Rothgültigerz . ſ. w. Schwefel enthalten ſei, obgleich er von dem zweiten bemerkt hatte, ß ein demſelben ganz ähnlicher Körper durch Zuſammenſchmelzen von Sil- r und Schwefel erhalten werden kann, und er auch den Schwefelgehalt in upfererzen, in dem Zinnober und dem rohen Spießglanz als erwieſen be- achtete. Daß der Schwefel in dem letzteren mit dem gemeinen vollkommen bereinſtimmend ſei, bewies er noch beſonders in ſeinem (erſt 1716 publi- rten) Laboratorium chymicum. Auch N. Lemery betrachtete es in ſeinem Cours de chymie (1675) als erwieſen, daß der rohe Spießglanz einen dem

gemeinen Schwefel mindeſtens ſehr ähnlichen Körper enthalte. — Bei Boerhave heißen die Schwefelmetalle semimetalla sulphurea.

Unterſchied der verſchiedenen Verwandtſchaft des Schwefels zu den Metallen.

Die verſchieden große Verwandtſchaft, mit welcher der Schwefel ſich mit den verſchiedenen Metallen verbindet, erörterte Stahl in ſeinen »Gedanken und Bedenken von dem ſogenannten sulphure« (1718). Eine Reihe zuſammenhängender Experimente kommt zu jener Zeit noch ſelten genug vor, daß ſeine Worte hier Anführung verdienen: »Die Metalle verdienen Aufmerkung, wie der Schwefel eines leichter als das andere ergreifet, welches durch folgende Experiment am klärlichſten zu erweiſen. — Wenn man Zinnober, z. E. 6 Unz, mit 2 Unz Reguli Antimonii aus einer Retorte treibet, ſo gehet das Queckſilber lebendig über; der Schwefel aber wird mit dem regulo, ſoviel er ergreifen kann, wieder zu Spießglas. — Dieſes Spießglas 3 Theil mit 2 Theil Silber verdeckt geſchmolzen, ſo ziehet das Silber den Schwefel an ſich (doch fället etwas Silber mit in den regulum) und ſtehet in einer Schlacke oben. — Dieſe Silberſchlacke mit gleich ſchwer Blei wieder verdeckt geſchmolzen, ſo fället das Silber mit etwas Blei, und ſtehet oben auf eine ſchwefelige Bleiſchlacke. — Dieſe Bleiſchlacke mit halb ſo ſchwer Kupfer geſchmolzen, ſo fället das Blei, und ſtehet eine ſchwefelige Kupferſchlacke darüber. — Dieſe Schlacke mit halb ſo ſchwer Regulo Antimonii und auch halb ſo ſchwer Eiſen geſchmolzen, ſo fället das Kupfer in den Regulum (welcher nur deßwegen dazu geſetzt wird, weil das Kupfer für ſich gar zu ſchwer ſchmelzet) und oben ſtehet eine ſchwefelige Eiſenſchlacke. — Dieſe Eiſenſchlacke klein zerrieben und mit Scheidewaſſer das Eiſen solviret, ſo liegt der Schwefel an dem Boden. Iſt zwar ſchwarz; wenn man ihn aber sublimiret, gehet er gelb in die gewöhnlichen flores. — Durch dieſe Experiment erweiſet ſich des Schwefels Abfall, von einem Metall an das andere.«

Ansichten über Constitution.

Stahl ſprach auch zuerſt beſtimmt aus (was übrigens ſchon die ihm zunächſt vorhergehenden Chemiker gedacht zu haben ſcheinen), daß das Metall als reguliniſches in dem Schwefelmetall enthalten iſt; ſeines Beweiſes, daß ſich Schwefel mit keinem verkalkten Metall vereinigt, habe ich ſchon oben (Seite 78) erwähnt. Auch Boerhave betrachtete in ſeinen Elementis chemiae (1732) die Metalla sulphurea (welche er übrigens als eine Unterabtheilung der Halbmetalle aufführt, vergleiche Seite 95), als reguliniſches Metall und verum sulphur fossile enthaltend. Proust bewies im Anfange dieſes Jahrhunderts noch beſonders für viele Schwefelmetalle, daß ſie keinen Sauerſtoff enthalten, wenn er gleich noch für einzelne,

das Zinnſulphid z. B., einen Sauerſtoffgehalt annahm; Berthollet dagegen behauptete 1796 und noch in ſeiner Statique chymique, daß ſich der Schwefel mit Oxyden vereinigen könne, und meinte namentlich, in manchem Schwefelkies ſei das Eiſen ſchwach oxydirt. Die Frage, ob ſich Schwefel mit Oxyden vereinigen könne, gewann beſonderes Intereſſe nach der Entdeckung der Alkalimetalle, wo ſie in eine Discuſſion über die Conſtitution der Schwefelleber (vgl. Schwefelkalium) überging. — Daß ſich eine Schwefelverbindung eines Metalls mit einem Oxyd deſſelben wirklich chemiſch verbinden kann, entdeckte ſpäter Arfvedſon (1822). Schwefelmet Anſichten ü ihrer Conſtitut

Was die Schwefelmetalle betrifft, welche durch die Einwirkung des Schwefelwaſſerſtoffs auf Oxyde entſtehen, ſo ſprach Berthollet ſchon 1796 aus, daß hierbei der Waſſerſtoff des erſtern ſich oft mit dem Sauerſtoff der letztern zu Waſſer vereinige; er nahm indeß nicht an, daß eine ſolche Waſſerbildung jedesmal vollſtändig eintrete, er glaubte an die Möglichkeit, es könnten trockne ſchwefelwaſſerſtoffſaure Metalloxyde beſtehen. In ſeiner Statique chymique (1803) giebt er jedoch an, Gay-Luſſac habe für mehrere von ihm angeführte Beiſpiele die Unrichtigkeit ſeiner Anſicht bewieſen.

Prouſt's Unterſuchungen (vgl. Theil I., Seite 359) ſtellten feſt, daß die eigentlichen chemiſchen Verbindungen zwiſchen Schwefel und Metallen nur in conſtanten Gewichtsverhältniſſen ſtattfinden. Die Uebereinſtimmung, welche zwiſchen den Oxydations- und den Schwefelungsſtufen eines Metalls ſtattzufinden pflegt, hob vorzüglich Berzelius (ſeit 1811) hervor.

Daß ſich Schwefelverbindungen unter einander, ähnlich wie Sauerſtoffverbindungen zu Salzen, vereinigen können, entdeckte gleichfalls Berzelius. Schon in einer Abhandlung über die geſchwefelten Alkalien und Erden in den Denkſchriften der Stockholmer Akademie für 1821 machte er darauf aufmerkſam, daß ſich die Schwefelverbindungen der Alkali- und Erdmetalle mit den Schwefelverbindungen anderer Metalle ebenſo vereinigen, wie die Oxyde dieſer Körper unter ſich zuſammentreten. Die ſo entſtehenden Schwefelſalze unterſuchte er genauer noch 1825 und 1826.

Die Feuererſcheinung, unter welcher ſich der Schwefel mit Metallen vereinigt, ſcheint zuerſt van Helmont wahrgenommen zu haben, welcher angiebt, bei dem Röſten von Blei mit Schwefel und Queckſilber Feuer wahrgenommen zu haben, ohne daß ein brennender Körper die Miſchung berührt habe. Später ſpricht Kunkel manchmal davon, das lumen des Schwefels ſcheide ſich mit dem volatile deſſelben ab, wenn man Schwefel mit Metal- Wahrnehmung Feuererſcheinu bei ihrer Bild

nehmung der rerscheinung der Bildung Schwefelme- talle.

len, namentlich mit Kupferfeile, erhitze, wo der andere Beſtandtheil des Schwefels, eine Säure, ſich mit der Erde der Metalle vereinige; er erwähnt namentlich in ſeinem Laboratorium chymicum (1716 erſchienen) des Erglühens von Schwefel mit Zinn, Blei und Antimon bei dem Erhitzen und vergleicht es mit demjenigen, welches ſich bei dem Erhitzen mit Salpeter zeige. Stahl war gleichfalls mit dieſer Erſcheinung wohl bekannt, und ſuchte ſich bereits zu erklären, wie dieſe Feuererſcheinung ohne Zutritt der Luft vor ſich gehen kann; ſie beruht nach ihm auf einer Abſcheidung des Phlogiſtons aus dem Schwefel und aus dem Metalle, und in ſeinen »Gedanken und Bedenken von dem sulphure (1718)« ſagt er darüber: »Ich bemerke nur kürzlich von der Entzündung des Schwefels mit dem Eiſen, Zinn und Blei, daß allerdings ſo viel vom Schwefel mit ſolchen Metallen ſich wirklich flammend entzündet, auch wirklich dergeſtalt destruiret werde, daß es ſein Theilchen Verbrennliches, mit gleichmäßigen Theilchen in ſolchen Metallen haftenden brennlichen Weſens vergeſellſchaftet, fahren laſſe; — — und daß eigentlich das, in ſolcher Salzmiſchung innig verhaftete Waſſerſtäubchen, da es in ſolcher Losreißung wie zu einem Luftdunſt wird, den Brand der brennlichen Stäubchen in die Heftigkeit und Geſtalt einer lichten Flamme, oder doch (mit dem Eiſen) rothen hellen Gluth, aufblaſe.« Und in derſelben Schrift: »Das einige möchte zu weiterem Nachdenken kürzlich berühret werden, daß der Schwefel auch mit dem Queckſilber ſelbſten ein ſolches Entzünden abgebe, wovon ſich ein ſchwarzer Rauch an die Seiten, zumal eines engen dazu gebrauchten Kolbens anſchläget.« Nachher wurde dieſes Phänomen lange Zeit hindurch nicht beachtet; deutlich beſchreibt es wieder Scheele, welcher in ſeiner »Abhandlung von Luft und Feuer« (1777) ſagt: »Man ſiehet beinahe bei jedwedem Metalle, welches im Feuer mit Schwefel eine Vereinigung eingehen kann, daß in eben dem Augenblicke, da ſolches geſchehet, die Miſchung ſich entzündet; es entſteht aber auch eine dergleichen ähnliche Erſcheinung, wenn dieſe Verbindung in verſchloſſenen Gefäßen unternommen wird.« Er beſchreibt nun, wie ſich bei dem Erhitzen in einer Retorte Eiſen oder Blei mit Schwefel unter Entwicklung eines rothen Lichtes vereinig. Scheele gab die Erklärung, bei dieſer Vereinigung trete das Phlogiſton aus dem Metalle, und vereinige ſich mit der Hitze, welche man zuführe, zu Licht. Für die erſten Antiphlogiſtiker, welche jede Verbrennung als die Verbindung eines brennbaren Körpers mit Sauerſtoff betrachteten, war es damals ſchwer, eine Erklärung zu geben; indem ſie die Feuererſche-

ng davon ableiten wollten, daß immer etwas Luft oder Waſſer zugegen Wahrnehmun Feuererſchei
, deren Sauerſtoffgehalt eine Verbrennung und Lichtentwicklung möglich bei der Bild der Schwefe
che, arbeiteten ſie Denjenigen in die Hände, welche aus jenen Verſuchen talle.
en Einwurf gegen das Lavoiſier'ſche Syſtem ableiteten. Die holländ-
chen Chemiker Deimann, Paets van Trooſtwyk, Nieuwlandt,
ondt und Lauwerenburgh zeigten 1793, daß die Feuererſcheinung
ch bei der Verbindung von Schwefel mit Metallen in ſauerſtofffreien Ga-
ı ſtattfindet. Berthollet zuerſt unter den Antiphlogiſtikern geſtand
rauf zu, daß eine Feuererſcheinung bei der Bildung von Verbindungen
ch ohne die Anweſenheit von Sauerſtoff eintreten könne (vgl. Seite 168).

Phosphor (von φωσφόρος, Licht gebend, Lichtträger) hieß während des Phosph
rigen Jahrhunderts jeder Körper, welcher im Dunkeln, ohne angezündet zu Früherer N dieſes Wo
n, leuchtet. Das erſte chemiſche Präparat, an welchem man dieſe Eigenſchaft ihrnahm, war der ſchon im Anfange des 17. Jahrhunderts bekannte bo-
niſche Leuchtſtein (vergl. bei Baryterde), welcher auch bereits 1640
ter dem Namen Litheosphorus (aus litheophosphorus, ſteinerner Licht-
ger, zuſammengezogen?) von dem Italiener Fortunius Licetus be-
rieben wird. Gebräuchlicher wurde noch das Wort Phosphor unter den
emikern, als der Deutſche Balduin 1674 den waſſerfreien ſalpeterſau-
ı Kalk (vgl. da) als einen Lichtträger erkannte, und als phosphorum her-
eticum bezeichnete.

Der letztere Name trug ſich bald auf den jetzt ausſchließlich als
osphor bezeichneten Körper über, deſſen chemiſche Erkenntniß wir jetzt ge-
uer betrachten wollen, ohne zugleich die Geſchichte alle ſonſt als Phos-
or bezeichneten Subſtanzen ſchon hier zu geben, da ſich dafür weiter unten
ſſere Gelegenheiten bieten werden.

Hinſichtlich des Antheils, welchen verſchiedene Chemiker an der Ent- Entdeckung Phosphor
kung des Phosphors haben, herrſcht inſofern einige Ungewißheit, als ſie
bſt ſich ihre Verdienſte zu vindiciren ſuchten, aber von Gleichzeitigen Wi-
ſprüche erhoben wurden. Am vollſtändigſten verbreitet ſich über die Ent-
kung des Phosphors Kunkel in ſeinem Laboratorium chymicum.
ieſem glückte es, Balduin's Phosphor — welchen der Letztere 1674 6
deckte, ſeine Bereitung aber vor Kunkel geheim hielt — nachzumachen.

Entdeckung des Phosphors.

Er erzählt nun, einige Wochen nach der Entdeckung dieſes Phosphors habe er (von Wittenberg) nach Hamburg reiſen müſſen, und ein Probeſtück von jenem Präparate mitgenommen. Bei Gelegenheit, daß er dieſes in Hamburg vorgezeigt habe, ſei ihm geſagt worden, ein verunglückter Kaufmann, der ſich Doctor Brand nennen laſſe, habe neulich eine ähnliche Subſtanz entdeckt, welche in der Dunkelheit fortwährend leuchte. Er habe darauf mit Brand Bekanntſchaft gemacht, auch deſſen Präparat geſehen, die Zubereitung deſſelben aber nicht erfahren können. Dies Alles habe er an einen Freund, Krafft in Dresden, gemeldet, welcher hierauf heimlich nach Hamburg gereiſt ſei und von Brand das Geheimniß für 200 Thaler gekauft habe, unter der Bedingung, es nicht an Kunkel mitzutheilen. Kunkel ſei nach Wittenberg zurückgekehrt, und da er auf nochmalige Bitten von Brand nichts über die Bereitung des Phosphors erfahren, ſo habe er dieſe ſelbſt zu entdecken geſucht. Er geſteht zu, daß er bereits wußte, Brand habe ihn aus Urin dargeſtellt. Bald habe er auch die Bereitung gefunden. Jetzt kamen die erſten öffentlichen Nachrichten über den neuen Körper heraus; Kunkel's Freund, der Wittenbergſche Profeſſor Kirchmaier beſchrieb ihn 1676 in einer Diſſertation: Noctiluca constans et per vices fulgurans, diutissime quaesita, nunc reperta, und Kunkel ſelbſt publicirte 1678 eine »öffentliche Zuſchrift vom Phosphoro mirabili und deſſen leuchtenden Wunderpilulen«.

Etwas anders berichtet den Hergang Leibnitz, von welchem die Miscellanea Berolinensia von 1710 einen Aufſatz über die Entdeckung des Phosphors enthalten. In dieſem finden ſich einige nachweisbare Unrichtigkeiten, doch ſcheint Leibnitz mit den in Rede ſtehenden Perſonen gut bekannt geweſen zu ſein. Er ſagt aus, Brand ſei früher Soldat geweſen, und habe ſich durch Heirath Vermögen erworben, dieſes aber durch alchemiſtiſches Laboriren verthan, obwohl er nicht nach dem eigentlichen Stein der Weiſen geſucht, ſondern nur nach Particularproceſſen (um einzelne Metalle zu veredlen) gearbeitet habe. Den Phosphor habe er entdeckt, als er nach der Angabe Anderer aus Urin einen Liquor habe darſtellen wollen, welcher Silber zu Gold zeitigen ſolle. Die Bereitung des Präparats habe Brand in Hamburg an Krafft und an Kunkel offen gelehrt, dem Letztern ſei aber das Verfahren nach ſeiner Rückkehr nicht ſogleich geglückt, und als es ihm dann gelungen ſei, habe er ſich fälſchlich für den Entdecker des Phosphors ausgegeben.

Diejenigen, welche zuerst von der Verfertigung des Phosphors Kenntniß hatten, verschwiegen dieselbe oder verkauften sie als ein Geheimniß. Der Phosphor selbst galt damals für eine der kostbareren und merkwürdigsten Substanzen, und die Besitzer desselben präsentirten sich damit vor hohen Personen; so z. B. zeigte Krafft den Phosphor 1676 dem Kurfürsten von Brandenburg zu Berlin, und 1677 Karl II. von England zu London. Bei der letztern Gelegenheit wurde Boyle mit dem Phosphor bekannt, und zwar, wie er behauptet, ohne von Krafft über die Bereitung mehr erfahren zu können, als daß zu demselben etwas aus dem menschlichen Körper genommen werde. Boyle versichert, darauf hin selbstständig die Darstellung des Harnphosphors gesucht und gefunden zu haben. Er beschrieb die neue Substanz in seinen Schriften: The Aërial Noctiluca etc. (1680), New Experiments and Observations made upon the icy Noctiluca (1681) u. a. Eine Beschreibung seines Verfahrens, den Phosphor zu bereiten, deponirte er 1680 bei dem Secretariat der Royal society; sie wurde in den Philosophical Transactions für 1692 veröffentlicht. — Krafft selbst versicherte indeß später (wie Stahl, der mit ihm bekannt war, in seinen Experimentis, observationibus, animadversionibus CCC etc., 1731, aussagt), er habe seine Bereitungsmethode an Boyle offen mitgetheilt. Entdeckung Phosphor

In der That bereitete Boyle den Phosphor gerade so, wie Kunkel (dessen Verfahren Homberg mit angesehen hatte und 1692 der Pariser Akademie bekannt machte), was zu dem Glauben Anlaß geben kann, daß beide wirklich nach derselben Vorschrift arbeiteten. Die Darstellung bestand in der Destillation von abgedampftem und mit Sand vermischtem Harn bei sehr starkem Feuer. Aehnliche Methoden wurden schon um 1683 hin und wieder publicirt, denn außer Kunkel und Boyle kannten noch mehrere andere Personen das Geheimniß der Phosphorbereitung, da Krafft und Brand es bald für billigen Preis den Wißbegierigen mittheilten, und namentlich Letzterer es, wie Kunkel erzählt, zuletzt für 10 Thaler Jeden lehrte. Die Mittheilungen von beiden waren indeß in vielfacher Beziehung mangelhaft, und der Proceß gelang selbst Kunkel und Boyle nur unvollkommen und gab geringe Ausbeute. Kunkel selbst sagt in seiner letzten Schrift, dem Laboratorium chymicum (1716 gedruckt), er bereite den Phosphor seit einiger Zeit nicht mehr, weil er zu vielen Unglücksfällen Anlaß geben könne. — Ich halte es für unnöthig, hier alle Schriften jener Darstellung Phosphor

Darstellung des Phosphors.

zeit anzuführen, welche über die Darstellung des Phosphors etwas enthalten, sehr wenigen Chemikern nur glückte es, ihn in erheblicher Quantität zu erhalten. Ein Deutscher, Gottfried Hankwitz, war der Einzige, welcher die Phosphorfabrikation zu London mit Vortheil betrieb; er hatte die Darstellung desselben von Boyle gelernt und versorgte allein die anderen Chemiker mit der kostbaren Substanz. Nach Juncker's Angabe (1730 wurde damals die Unze Phosphor in England mit $10\frac{1}{2}$, in Amsterdam mit 16 Dukaten bezahlt. — 1737 bot ein Fremder der französischen Regierung das Geheimniß, Phosphor mit sicherem Erfolg zu bereiten, zum Kauf an; das Anerbieten wurde angenommen, der Proceß durch Hellot, Dufay, Cl. J. Geoffroy und Duhamel geprüft und durch den Erstern veröffentlicht; er bestand in der Destillation von abgedampftem Harn mit Sand und Kohle. Doch auch nach diesem Verfahren erhielt man nur geringe Ausbeute; einen ergiebigeren Weg lehrte zuerst Marggraf 1743, welcher den Zusatz von Hornblei und Kohle zu dem abgedampften Harn anempfahl. Die weiteren Verbesserungen in der Darstellung des Phosphors knüpfen sich an die gleich zu erwähnende Entdeckung der Phosphorsäure in den Knochen.

Vorkommen des Phosphors.

Das Vorkommen von Phosphor wurde also zuerst in dem Urin bemerkt; daß er sich auch aus der Kohle des Senfs und der Kresse erhalten lasse, sagte der Deutsche B. Albinus bereits 1688 in seiner Dissertatio de phosphoro liquido et solido. Den Phosphorgehalt der Gewächse bestätigte Marggraf, welcher ihn 1743 aus Senf, Gartenkressensamen, Weizen u. a. darstellte. Ob die Entdeckung, daß die Knochen phosphorsauren Kalk enthalten, Gahn oder Scheele angehört, ist nicht ganz gewiß. Scheele erwähnte dieser Sache zuerst, indem er in seiner Arbeit über den Flußspath 1771 sagte, es sei vor Kurzem entdeckt worden, daß die in den Knochen und Hörnern enthaltene Erde mit Phosphorsäure gesättigt sei, ohne aber anzugeben, wo er dieses gefunden habe. Bergman schreibt in der Ausgabe von Scheffer's Vorlesungen, welche er 1775 besorgte, an einer Stelle diese Entdeckung Gahn zu, welcher sie 1769 gemacht habe, an einer andern Scheele. Der Letztere hat dieselbe nie selbst in Anspruch genommen, aber Freunde von ihm suchten sie ihm zu wahren und bezogen sich dabei auf Briefe von demselben, so daß er mit Wahrscheinlichkeit als der Entdecker der Phosphorsäure in den Knochen zu betrachten ist. — Im Mineralreiche war die Phosphorsäure zuerst Gahn 1780 nach

in der Verbindung mit Bleioxyd; Klaproth und Prouſt fanden ſie bald darauf (1788) auch an Kalkerde gebunden.

Benennung Phosphors

Der Phosphor wurde längere Zeit von den anderen phosphoreſcirenden Subſtanzen durch ein auszeichnendes Beiwort unterſchieden. Bei Kunkel heißt er Phosphorus mirabilis oder auch Lumen constans, bei Boyle Noctiluca consistens, gummosa, constans, aërea oder glacialis, bei anderen Chemikern um 1700 Phosphorus fulgurans oder igneus, auch pyropus, u. ſ. w. Im 18. Jahrhundert wird er meiſt nach den Entdeckern Brand'ſcher, Kunkel'ſcher, Krafft'ſcher oder Boyle'ſcher Phosphor genannt, bis zu 1730 etwa auch oft engliſcher, weil der meiſte von England kam; von ſeiner Herkunft wurde er meiſt als Harnphosphor bezeichnet. Der Name Phosphor blieb dieſer Subſtanz ausſchließlich, als bei der Aufſtellung der antiphlogiſtiſchen Nomenclatur die anderen Körper, welche dieſe Bezeichnung bisher mit ihm getheilt hatten, andere Benennungen erhielten. — Von der Erkenntniß der Eigenſchaften des Phosphors will ich hier nur anführen, daß Boyle bereits ſeine Auflöslichkeit in Oelen kannte, und daß Sage 1781 ſeine reducirende Kraft auf Metallöſungen entdeckte.

Anſichten über Phosphor und Phosphorſäure. Erkenntniß letzterer.

Die Anſichten über die Conſtitution des Phosphors waren ſogleich der phlogiſtiſchen Theorie gemäß, da die Entdeckung des erſtern Körpers der Aufſtellung der letzteren nur um kurze Zeit voranging. Aeußerungen, wie die Homberg's, welcher 1692 meinte, der Phosphor ſei der fetteſte (brennbarſte) Theil des Urins, welcher an eine ſehr entzündbare Erde concentrirt ſei, wurden bald verlaſſen, und man erkannte an, der Phosphor beſtehe aus Phlogiſton und der Säure, welche bei ſeiner Verbrennung zurückbleibe. Daß dieſer Rückſtand der Verbrennung ſaure Eigenſchaften habe, hatte ſchon Boyle (1681) erkannt. Keineswegs aber hielt man die Phosphorſäure ſogleich für eine eigenthümliche, in ihrer Zuſammenſetzung ebenſo einfache, wie etwa die Schwefelſäure. Stahl lehrte im Gegentheil, ſie beſtehe aus Phlogiſton und Salzſäure; er ſtützte ſich darauf, daß in dem Harn viel Kochſalz enthalten ſei, und daß das letztere bei Berührung mit glühenden Kohlen der Flamme derſelben eine Farbe mittheile, welche der des Phosphors ähnlich ſei. So ſicher ſprach Stahl dieſe Anſicht aus, daß er in ſeinen Experimentis, observationibus, animadversionibus CCC etc. (1731) geradezu behauptete, es komme bei der Bereitung des Phosphors nur darauf an, die Salzſäure auf eine paſſende Art mit Phlo-

Ansichten über den Phosphor und die Phosphorsäure; Kenntniß der letzteren.

giston zu verbinden, und die künstliche Darstellung des Phosphors sei nicht schwerer, als die von ihm gelehrte (vergl. Seite 111) des Schwefels. — Fr. Hoffmann hielt in seinen Observationum physico-chymicarum selectiorum L. III (1722) die bei der Verbrennung des Phosphors zurückbleibende Säure für eine Zusammensetzung aus Vitriolsäure und Salzsäure, und fand einige Anhänger. Boerhave meinte in seinen Elementis Chemiae (1732), es bilde sich dabei nur Schwefelsäure oder ein dieser sehr ähnlicher Körper: Phosphorus accensus relinquit oleum vitrioli, aut similimum acedine et pondere liquorem. Ueberhaupt, meinte Boerhave, sei der Phosphor dem Schwefel sehr verwandt. So sagte auch Hanckwitz in einem 1733 vor der Royal society zu London gehaltenen Vortrage, es liege nur an der Behandlung, ob man aus Urin Phosphor oder Schwefel erhalte; nach Belieben könne man eins oder das andere daraus darstellen.

Die Ansicht, daß die Säure im Phosphor Schwefelsäure sei, wurde bald verlassen. Stahl's Meinung hingegen wurde angenommen, ohne daß man Beweise dafür beibringen konnte; Hellot theilte sie, und meinte 1737, nachdem er die Verbrennung des Phosphors und die Bildung einer Säure besprochen hat: par cette décomposition, on reconnaît que l'acide du sel commun s'est uni dans le phosphore à une matière grasse (brennbare), ohne die gebildete Säure auch nur irgendwie geprüft zu haben. Erst Marggraf wagte es 1743, die Richtigkeit von Stahl's Ansicht zu bestreiten; er destillirte verschiedene salzsaure Salze mit brennbaren Substanzen, ohne Phosphor zu erhalten, und zweifelte deßhalb, ob wirklich die Phosphorsäure phlogistisirte Salzsäure sei, fügte aber doch hinzu, er wolle die Möglichkeit nicht ganz leugnen. — Marggraf bestimmte zuerst die Eigenschaften der Phosphorsäure genauer; er constatirte, daß die bei der Verbrennung des Phosphors sich bildende Säure mehr wiegt, als der angewandte Phosphor selbst wog, ohne indeß die Ursache dieser Erscheinung zu untersuchen; er zeigte, daß die Phosphorsäure durch Erhitzen mit brennbaren Substanzen stets wieder zu Phosphor wird, und sah darin einen Beweis, daß dieser aus Säure und Phlogiston bestehe.

Der Phosphor galt jetzt als aus einer eigenthümlichen Säure und Phlogiston zusammengesetzt, bis Lavoisier zeigte, daß der erstere ein Bestandtheil der Säure ist. Versuche über das Verbrennen des Phosphors waren es hauptsächlich, an welchen Lavoisier seine neue Theorie über die Verbrennung erläuterte. Schon 1772 bemerkte er, daß die bei der Ver-

brennung des Phosphors entſtehende Säure mehr wiegt, als dieſer, und daß dieſe Gewichtszunahme von Luftabſorption herrührt, und er bewies dieſes noch vollſtändiger in ſeinen Opuscules physiques et chymiques (1774). Eine größere Arbeit über die Phosphorſäure publicirte er in den Memoiren der Pariſer Akademie für 1777 und 1780; er betrachtete hier die Phosphorſäure als aus Phosphor und Sauerſtoff zuſammengeſetzt, und unterſuchte ihre Salze. In dem letztern Jahre lehrte er auch die Phosphorſäure durch Behandlung des Phosphors mit Salpeterſäure darſtellen, nachdem ſchon Scheele in ſeiner Abhandlung von Luft und Feuer (1777) dieſer Entſtehungsweiſe der Phosphorſäure gelegentlich erwähnt hatte. Von nun an wurde der Phosphor als ein chemiſches Element anerkannt; die wenigen Hypotheſen, welche über ſeine Miſchung geäußert wurden — wie z. B. die von Girtanner (1800), daß er größtentheils aus Waſſerſtoff, mit einer kleinen Beimiſchung von Sauerſtoff, beſtehe, und die von H. Davy (1809), daß er Sauerſtoff in ſeiner Miſchung enthalten möge — brauche ich hier nicht weitläufiger zu beſprechen, zumal da die letztere auf ganz analoge Beobachtungen hin aufgeſtellt und ebenſo widerlegt wurde, wie oben (S. 311) über H. Davy's Hypotheſe in Betreff der Zuſammenſetzung des Schwefels angegeben wurde.

Anſichten über Phosphor und Phosphorſäure. Erkenntniß letzterer.

Hinſichtlich der verſchiedenen Modificationen der Phosphorſäure will ich hier nur kurz angeben, wann die abweichenden Reactionen derſelben entdeckt wurden. — Die Reaction der phosphorſauren Salze auf Silberſolution ſcheint zuerſt Marggraf unterſucht zu haben, welcher 1746 angab, man könne eine gelbe ſilberhaltige Farbe machen, indem man ſalpeterſaures Silber mit ſchmelzbarem Urinſalz (phosphorſaurem Natronammoniak) niederſchlage. Daß geglühetes phosphorſaures Natron Silberlöſung nicht mehr gelb, ſondern weiß präcipitirt, entdeckte Clark 1828, und er unterſchied die in dieſem Salz enthaltene Säure als Pyrophosphorſäure von der gewöhnlichen. Daß die ſo veränderte Säure auch nach ihrer Trennung von dem Natron und in andere Verbindungen gebracht ihre Eigenthümlichkeit beibehalte, zeigte Gay-Luſſac 1829. Die übrigen Unterſuchungen über die verſchiedenen Modificationen der Phosphorſäure ſind zu neu, als daß ſie hier angeführt zu werden brauchen; das nur iſt noch zu erwähnen, daß Berzelius und Engelhart bereits 1826 die Verſchiedenheit in der Reaction auf Eiweißlöſung entdeckten, welche friſch geglühete und längere Zeit in Waſſer gelöste Phosphorſäure zeigen.

Bedeutung der ersten Oxydationsstufen des Phosphors.

Darauf, daß ſich der Phosphor in verſchiedenen Verhältniſſen mit Sauerſtoff verbinden kann, machte Lavoiſier bereits 1777 aufmerkſam. Sage beſchrieb damals die Eigenſchaften der Säure, welche bei langſamer Verbrennung des Phosphors entſteht, und erhielt Reſultate, die von den Beobachtungen Lavoiſier's über die Phosphorſäure abwichen, was dieſer durch die Annahme erklärte, bei der ſchnellen Verbrennung bilde ſich eine andere Säure, als bei der langſamen. Dieſe beiden Säuren wurden damals als acidum phosphori per deflagrationem und acidum phosphori per deliquium, von 1787 an als acide phosphorique und acide phosphoreux unterſchieden. Fourcroy und Vauquelin unterſuchten 1797 die Verbindungen der letztern Säure, zu deren Darſtellung durch langſame Verbrennung B. Pelletier*) 1785 eine beſſere Vorrichtung angegeben hatte. Aus Phosphorchlorür mit Waſſer ſtellte die eigentliche phosphorige Säure zuerſt H. Davy 1812 dar. Es unterſchied dieſe von der durch langſame Verbrennung des Phosphors bereiteten Dulong 1816, und trug den Namen acide phosphoreux auf die erſtere über; die letztere, bisher mit dieſem Namen bezeichnete, nannte er acide phosphatique, und zeigte, daß ſie keine eigenthümliche Salze bildet, hielt ſie aber doch für eine beſtimmte chemiſche Verbindung, während ſie H. Davy 1818 für ein Gemenge von phosphoriger und Phosphorſäure erklärte. Davy hatte 1812 geglaubt (und vertheidigte es noch 1818), die Phosphorſäure enthalte auf dieſelbe Menge Phosphor noch einmal ſo viel Sauerſtoff, als die phosphorige Säure, welcher Irrthum durch Berzelius und Dulong 1816 berichtigt wurde.

Die unterphosphorige Säure entdeckte Dulong 1816, das Phosphoroxyd Pelouze 1832.

Phosphorwaſſerſtoffgas.

Das leichtentzündliche Phosphorwaſſerſtoffgas entdeckte Gengembre 1783, indem er Phosphor mit Kalilauge erhitzte. Von den Antiphlogiſtikern wurde es ſogleich als eine Verbindung von Phosphor mit Waſſerſtoff anerkannt, während Kirwan, welcher dieſelbe Luftart 1784 ſelbſtſtändig

*) Bertrand Pelletier, geboren zu Bayonne 1761, ſtarb als Apotheker zu Paris 1797. Sein Sohn, Joſeph Pelletier, war geboren zu Paris 1788; 1814 wurde er adjungirter Profeſſor an der Ecole de pharmacie, deren Vicedirector er ſpäter wurde; die Akademie der Wiſſenſchaften nahm ihn 1840 als associé libre auf; er ſtarb 1842.

deckte, ſie in Uebereinſtimmung mit ſeiner Anſicht über das Schwefelwaſ- Phosphorwaſſerſtoffgas.
ſtoffgas (vergl. Seite 319) als Phosphor, der nur durch Zutritt von
ärmeſtoff Luftgeſtalt angenommen habe, betrachtete. — Das ſchwer ent-
zbliche Phosphorwaſſerſtoffgas erhielt zuerſt B. Pelletier 1790, bei
n Erhitzen von Säure, welche durch langſame Verbrennung des Phos-
ors dargeſtellt worden war. Das ſo bereitete Gas explodirte bei
iſchung mit Sauerſtoffgas und Stickoxydgas; in älteren Lehrbüchern
: antiphlogiſtiſchen Chemie (dem von Girtanner z. B.) findet man
ch dieſe Luft bereits als Phosphorwaſſerſtoff angeführt, ſpäter wurde
aber wenig beachtet, und H. Davy, welcher ſie 1812 ebenſo wie Pel-
tier darſtellte und ihre Zuſammenſetzung unterſuchte, wird deßhalb ge-
hnlich als ihr Entdecker genannt.

Bei der Berichterſtattung über die Phosphorſäure habe ich oben nur Phosphorgla
Angaben über die reine Säure zuſammengeſtellt; hier iſt noch Einiges
r das Phosphorglas nachzutragen, die kalkhaltige Säure, welche aus
ochenaſche mit Vitriolöl dargeſtellt wird und zu einem luftbeſtändigen
aſe geſchmolzen werden kann. Dieſe unreine Phosphorſäure war ſchon
: der Entdeckung des Phosphors bekannt, wenigſtens kann folgende
elle aus Becher's Physica subterranea (1669) auf keinen andern
per gehen. Ueber die verglasbare Erde ſagt er hier: Hoc est quod in-
re volo, dari in vegetabilibus terram fusilem, quemadmodum in mi-
alibus. Quis vero credat, ut trinam hanc analogiam probem, in
malibus quoque talem dari. Terram inquam fusilem, vitrescibilem,
o omnium nobilissimam, adeo ut vel totus Sinensium vasorum appa-
us (chineſiſches Porzellan) cum ea comparari nequeat. Altiora terrae
mali mysteria insunt, quae hoc loco indiscriminatim publicare nefas
et et sacrilegium; sufficiat dixisse, magnam cum praefatis duabus
ris (der vegetabiliſchen und mineraliſchen) in homine analogiam esse,
o complementum. O utinam ita consuetum foret et amicos haberem,
i ultimam istam opellam siccis et multis laboribus exhaustis ossi-
is meis aliquando praestarent, qui inquam ea in diaphanam illam,
llis saeculis corruptibilem substantiam redigerent, suavissimum sui
neris colorem, non quidem vegetabilium virorem, tremuli tamen
rcissuli ideam lacteam praesentantem; quod paucis quidem horis
ri posset. — — Hoc est quod concludere volo: homo vitrum est,

Phosphorglas. in vitrum redigi potest, sicut et omnia animalia, diaphanum, omnium vitrorum nobilissimum, et sui generis colore tinctum. — — Qua vero manipulatione praeparetur, non est propositi mei, propter varios ab usus, hic propalare. Nachdem in Schweden die Zusammensetzung d Knochen ermittelt worden war, veröffentlichten Macquer und Poulle tier de la Salle 1777 die Bereitung eines Glases aus Knochen, dem Schmelzen der mit Vitriolsäure daraus abgeschiedenen Phosphorsäure, al eine neue Entdeckung. Prouſt zeigte 1781, daß diesem Glase immer no phosphorsaurer Kalk beigemischt ist.

Phosphors. Ammoniak u. phors. Natron. An was die Phosphorsäure im Harn gebunden ist, war längere Zei unbekannt. Homberg behauptete 1692, der Phosphor sei in den flüch gen Theilen des Urins enthalten, welche aber im frischen Zustande durch gewisse andere Theile gebunden würden; man müsse zur Phosphorbereitung den Urin erst abdampfen und dann faulen lassen, und nicht umgekehrt weil sonst bei der Fäulniß die phosphorhaltigen flüchtigen Theile frei wür den. Erst Marggraf zeigte 1743, daß die Phosphorsäure des Harns in dem Salz enthalten ist, welches man aus demselben durch Abdampfen kry stallisirt erhalten kann. Phosphorsaures Salz aus dem Harn ist vielleicht schon den Alten bekannt gewesen und von ihnen bei dem Löthen der Me talle angewandt worden. Unter Chrysocolla (von χρυσός, Gold, und κολλάω, verbinden, zusammenfügen), womit sie sehr verschiedenartige Sach bezeichneten, begriffen sie auch eine Substanz, welche zum Löthen der Me talle diene und aus Urin künstlich dargestellt werde. Geber spricht in sei ner Schrift de investigatione magisterii von einem Salz, welches aus dem calcinirten Rückstande von abgedampftem Urin mit Wasser ausgezogen und krystallisirt werden soll, schwerlich also unverändertes Harnsalz war. Ganz dasselbe Verfahren, ein Salz aus dem Harn darzustellen, lehrt J. Hollandus im 15. Jahrhundert in seinem Tractat de spiritu urinae. Im folgenden Jahrhundert nannte Agricola außer anderen Zu sätzen zum Probiren der Erze auf trocknem Wege auch ein sal ex urina decocta confectum. Von einem Salz aus dem Harn spricht später van Helmont in seiner Abhandlung de lithiasi (1644) und unterschied es von dem Kochsalz und dem flüchtigen Laugensalze. Marggraf bestimmte zuerst das aus dem abgedampften Urin krystallisirende Salz genauer; er zeigte, daß in ihm flüchtiges Alkali enthalten ist, welches in höherer Tempe

ratur weggeht; er irrte, indem er den Rückstand von dem erhitzten Salz nur für Säure hielt, an welche das Ammoniak gebunden gewesen sei. Daß darin noch Natron enthalten sei, entdeckte Prouſt 1775. — In dem 16. bis 18. Jahrhundert wurde das Salz aus dem Harn als sal urinae fixum von dem flüchtigen Urinsalz (kohlens. Ammoniak) unterschieden; es hieß auch sal urinae nativum oder fusile, auch sal microcosmicum, insofern es aus dem Menschen stammt, welcher der großen Welt oder dem Makrokosmus als ihr verkleinertes Abbild oder der Mikrokosmus entgegengesetzt wurde. Phosphors. N tronammoniak phosphors. Na

Das nach dem Auskrystallisiren des ammoniakalischen Harnsalzes aus dem Urin anschießende phosphorsaure Natron nahm zuerst Hellot 1735 wahr, hielt es aber für etwas Gypsartiges; als eigenthümlich beschrieb es Haupt in seiner Dissertatio de sale mirabili perlato (1740); es wurde von jenem erstern Salze besonders nach seiner Eigenschaft unterschieden, daß es bei Glühen mit Kohle keinen Phosphor giebt, und längere Zeit als Perlsalz bezeichnet (seltener, nach Marggraf, als zweites schmelzbares Harnsalz). Pott hielt es in seiner Abhandlung von dem Urinsalz (1757) für eine Art Glaubersalz. Daß in ihm Natron enthalten sei, zeigte Prouſt 1775, aber die Säure darin hielt er nicht für Phosphorsäure, sondern er erklärte 1781 den Körper, der sich durch Behandeln des Perlsalzes mit Säuren und Weingeist (sog. saures phosphorsaures Natron) daraus abscheiden lasse, für eine eigenthümliche Substanz, welche in dem ammoniakalischen Harnsalze mit Phosphorsäure, Natron und flüchtigem Alkali, in dem Perlsalze nur mit Natron verbunden sei. Diese vermeintlich eigenthümliche Substanz benannte Bergman als Perlsäure; Klaproth und Scheele zeigten 1785, daß sie saures phosphorsaures Natron sei. — Das gewöhnliche phosphorsaure Natron wurde durch Vereinigung seiner Bestandtheile häufiger dargestellt, nachdem es der Engländer Pearson 1787 in den Arzneischatz eingeführt hatte.

Die Darstellung von Phosphormetallen versuchte zuerst Marggraf (1740), indem er die Metalle fein zertheilt mit Phosphor erhitzte; doch erhielt er so nur die Verbindungen desselben mit Kupfer und Zink. Durch Erhitzen der Metalle mit Phosphorsäure und Kohle stellte B. Pelletier (seit 1788) eine größere Zahl von Phosphormetallen dar. — Das Phosphorcalcium, mit phosphorsaurem Kalk gemengt, erhielt zuerst Smithson Tennant 1791 bei seinen Versuchen über die Zerlegung der Kohlensäure, Phosphormetal

wo er Phosphordämpfe auf glühenden kohlenſauren Kalk einwirken ließ; ſeine Bereitung und Eigenſchaften beſchrieb zuerſt öffentlich Pearſon 1792.

Selen. Die Entdeckung des Selens iſt hier nur kurz zu beſprechen, da dieſelbe faſt in die neueſte Zeit fällt. Berzelius entdeckte es 1817 in dem Schlamme, welcher ſich bei der Fabrikation von Schwefelſäure zu Gripsholm abſetzte; zu der Darſtellung dieſer Säure war Schwefel aus Fahlunr Schwefelkies angewandt worden. Den neuen einfachen Körper nannte Berzelius Selen (σελήνη, der Mond), um die Aehnlichkeit ſeiner Eigenſchaften mit denen des Tellurs, wofür jenes zuerſt gehalten worden war, anzuzeigen. Mit der Entdeckung des Selens verband Berzelius das genaueſte Studium ſeiner Verbindungen. Als die wichtigſte Erweiterung dieſer Unterſuchungen iſt hier nur der Entdeckung der in ihrer Zuſammenſetzung mit der Schwefelſäure correſpondirenden Selenſäure durch Mitſcherlich (1827) zu erwähnen; bis dahin war die der ſchwefligen Säure entſprechende Oxydationsſtufe des Selens als Selenſäure bezeichnet worden.

Boron und Verbindungen deſſelben.

Es iſt kein Grund zu der Annahme vorhanden, daß die Alten bereits Borax.
t dem Borax bekannt waren; was ſie als Chrysocolla benannten, war
er kein Borax, wie Einige ſeit Agricola darauf hin annahmen, daß
e Subſtanz zum Löthen angewandt wurde, ſondern die Chrysocolla der
en war ein Kupfererz oder mit Kupfer gefärbtes phosphorſaures Salz
s dem Urin. — Das Wort Borax findet ſich zuerſt in den lateiniſchen
erſetzungen der Geber'ſchen Schriften; es ſoll von dem arabiſchen
orte borak, weiß, abſtammen, bei anderen Arabern aber wird es Baurach
chrieben. Ob dieſer Baurach oder Borax der Araber auch die jetzt ſo
annte Subſtanz bezeichnete, iſt ſchwer zu entſcheiden; Geber ſetzt ſeinen
rax oft zu ſchmelzenden Subſtanzen und betrachtet ihn als ebenſo wir-
d, wie Glas; ich kenne keine Stelle in ſeinen Schriften, welche deutlich
r die Natur der gemeinten Subſtanz entſcheiden ließe. Hinſichtlich der
bereitung derſelben ſagt er in ſeinem Buch de investigatione magisterii
:: Vitrum et borax, si debito modo fuerint facta, non indigent
reparatione. Bei anderen arabiſchen Schriftſtellern, Avicenna z. B.,
eutet Baurach fixes Alkali, und lange wurde auch der Borax nur für
unreines mineraliſches Laugenſalz gehalten.

So unklar iſt die Geſchichte des Borax in früheren Zeiten; auch bei
i abendländiſchen Chemikern wird lange nichts Beſtimmtes über ihn ge-
ldet. Ich kann mich nicht entſinnen, etwas Deutliches über ihn bei den
hemiſten des 13. und 14. Jahrhunderts geleſen zu haben; bei Ray-
und Lull und bei Roger Baco findet ſich manchmal der Name,
r ohne weitere Angabe der Eigenſchaften (ſo werden bei dem Erſteren in dem
oretiſchen Theil ſeines Teſtaments atramenta, vitriola, marcasitae, alu-

Borax. mina, sales et baurax zuſammengeſtellt, und der Letztere giebt in ſeinem speculum alchymiae über omnia genera magnesiarum, marchasitarum, tutiarum, atramentorum seu vitriolorum, aluminum, baurach, salium et aliorum multorum ein allgemeines Urtheil ab). Aus dem 15. Jahrhundert ſchreibt Baſilius Valentinus in ſeinem Triumphwagen des Antimonii mehrmals vor, bei der Bereitung gewiſſer Präparate »Venediſchen Borras« anzuwenden, ohne jedoch auf eine genauere Beſprechung dieſer Subſtanz einzugehen. Höfer hat aus einem Manuſcript aus demſelben Jahrhundert, welches eine Schrift von Paul von Canotanto enthält (Theoria ultra estimationem peroptima ad cognitionem totius alkimiae veritatis) eine Stelle mitgetheilt, wo der Borax als Mittel zum Löthen angeführt wird: Borax, cujus usus est necessarius ad incinerationem corporum et ad bonam et intimam unionem metallorum. Sunt autem ejus species plures; quia quaedam est nigri coloris aurificibus valet. Im 16. Jahrhundert ſpricht Agricola vom Borax, aber auch noch ſehr undeutlich, und alle ſeine Angaben durch ſtete Beziehung auf die Chrysocolla der Alten (welche

Ueber Anſichten ſeine Bereitung. er für identiſch mit dem Borax hält) verwirrend. — Libavius nennt in ſeiner Alchymia (1595) jedes Salz Borax, was zum Löthen dienen kann. Unter dem Abſchnitte Compositiones boracis ſagt er: Aurifabrorum ingenia ad ferruminandum aurum, argentumve, varias invenerunt chrysocollas, quas boraces appellant. — Huc tales compositiones referri possunt: Alumen et sal petrae solvuntur aqua, solutiones commiscentur et coagulantur. Coagulo adduntur liquores oleosi. Vel: Amylum, mastix, euphorbium coquuntur una ad spissitudinem ex vino. Digeruntur in fimo ad massam. Aehnliche Zuſammenſetzungen giebt er noch mehrere an. Von dem eigentlichen Borax ſagt er ſpäter, nachdem er der Bildung von Kryſtallen aus Schwefelſäure und Ammoniak (vergl. Seite 250) erwähnt hat: affinis his crystallis est borax; beſpricht aber auch nicht die Natur deſſelben, ſondern giebt nur nochmals Vorſchriften, ihn künſtlich darzuſtellen. Er wird nach ihm ex nitro nativo scissili duro, vel etiam ex cinereo gleboso bereitet. Fit ex alumine rupeo et sale ammonio in sero lactis solutis, depuratis summopere, et conglaciatis, giebt er genauer an. Aliter fit ex nitro Alexandrino, vel nitro vulgari soluto aqua minerali vitriolata, ita ut coletur, coquatur ad medias, et coaguletur in glaciem crystallinam. — — Borax Venetianus: Lactis vaccini destillati libras duas, mellis despumati trien-

tem, croci sesquidrachmam, salis petrae pellucidi dulcis libras quatuor. Solve super prunis. Adde lixivii facti ex cinere bono et calce testarum ovorum libras tres. Loca in olla vitrata in cella per mensem. Congelascent in lapillos. Horum libram solve in quatuor libris fontanae destillatae super igni; despuma, filtra, congela. Alii ex sale petrae et urina puerorum conficiunt, sicut et ex nitro nativo et urina, commistis, coactis et coagulatis. Alii saccharo soluto addunt salem nitri, sodam, tartarum, seu crystallos ex faecibus vini, colant per filtrum diligenter. Congelascere loco frigido in tessellas sinunt. Frühere Ansichten über seine Bereitung.

Ich habe diese Vorschriften hier weitläufiger mitgetheilt, weil sie am besten einen Begriff über die Unwissenheit geben, in welcher man am Ende des 16. Jahrhunderts über die Herkunft und die Natur des Borax war. Diese Unwissenheit erstreckte sich in gleichem Maße auch noch über das 17. Jahrhundert; allgemein galt der Borax als ein Kunstproduct der Venetianer, welche vorzüglich ihn in Europa zu Markte brachten; sie allein auch gaben sich mit dem Raffiniren des Borax ab und kannten ihn im rohen Zustande. — Als ein Kunstproduct betrachtete den Borax der sonst so gelehrte spanische Metallurg Alonso Barba, und hielt ihn in seiner Schrift El arte de los metales etc. (1640) für eine Art Salpeter, welche aus Harn bereitet oder aus Salmiak und Alaun zusammengesetzt sei. Die alte Meinung, daß die Venetianer allen Borax selbst machen, bestritt zwar Stahl (im Specimen Becherianum, 1702) und erklärte richtig, daß sie ihn nur reinigen, und Cl. J. Geoffroy beschrieb 1732 den rohen Borax recht genau; aber daß dieser mindestens ein Kunstproduct sei, wurde noch immer fast allgemein geglaubt. Stahl selbst behauptete, bei der Bearbeitung des Antimons mit Alkalien einen wahren Borax erhalten zu haben. Noch 1753 veröffentlichte ein Däne, Dr. Cnoll, der Borax werde in Indien aus Alaun, dem Milchsaft von Euphorbium und Sesamöl bereitet, und 1773 beschrieb Baumé eine angebliche Beobachtung, wonach eine Mischung von weißem Thon, Fett, Wasser und Pferdemist, nachdem sie 18 Monate lang an einem feuchten Orte gestanden, wahren Borax gegeben habe (dieselbe Mischung, ohne Pferdemist, gab Boraxsäure).

Eine genauere Erkenntniß des Borax ging aus seiner Zerlegung hervor. Schon im 17. Jahrhundert erklärten ihn Einige für ein Salz, aber nur darauf hin, daß er weder mit Säuren noch mit Alkalien aufbrause. Ansichten über seine Constitu

Borax. Was ſeine Beſtandtheile ſeien, wußte man nicht. Becher meinte in ſeiner Lehre von der Verbrennung. Physica subterranea (1669), Borax werde gebildet, wenn die Univerſalſäure (vergl. Seite 13) mit einer ſchmelzbaren Erde zuſammentreffe. Aus ſeinem Verhalten gegen Säuren und Alkalien ſchloß N. Lemery 1703, er müſſe ein sel salé ſein. Den mineraliſchen Salzen ordnete auch Stahl 1702 den Borax zu, ohne ſich über die Conſtitution deſſelben klar zu werden: ebenſo Boerhave 1732. L. Lemery erklärte ihn dann 1729 wieder für ein Laugenſalz, weil ſeine Auflöſung die Metallſolutionen präcipitire, wie die eines wahren Alkali's; von den anderen Laugenſalzen unterſcheide ſich der Borax nur dadurch, daß er mit Säuren nicht aufbrauſe. Dieſer Meinung war auch Cl. J. Geoffroy 1732 nicht abgeneigt, und erſt 1747, nachdem Boraxſäure und Natron ſchon längere Zeit in dem Borax nachgewieſen waren, ſtellte man richtigere Anſichten über ſeine Conſtitution auf.

Boraxſäure. Die Darſtellung der Boraxſäure wurde zum erſten Male in beſtimmter Weiſe durch Homberg beſchrieben. Schon Becher ſpricht zwar in dem II. Supplement (1674) zu ſeiner Physica subterranea von einem flüchtigen Salze, welches ſich aus Vitriol oder Vitriolöl und zerfloſſenem Kali oder Borax darſtellen laſſe, aber ſo kurz und unbeſtimmt, daß man die Entdeckung der Boraxſäure nicht wohl von ihm an datiren kann. — Homberg theilte in den Pariſer Memoiren für 1702 einen Aufſatz mit, wo er über das Salz als chemiſches Princip im Allgemeinen, ſehr unklar, handelt; hier beſchreibt er nun auch einen Verſuch, welcher als Beiſpiel einer Verflüchtigung fixer Laugenſalze dienen ſoll, und ſchreibt vor, Vitriollöſung mit Borax ſtark zu erhitzen; es ſublimire zuletzt ein Körper, welchen er sel volatil narcotique du vitriol nannte, indem er die mit den Waſſerdämpfen ſublimirende Boraxſäure als aus dem Vitriol entſtehend betrachtete. Von der beruhigenden arzneilichen Wirkung, welche man an dem neuen Körper wahrnehmen wollte, wurde er dann auch als sal sedativum, Sedativſalz, bezeichnet. Stahl in ſeiner Abhandlung von den Salzen (1723) und L. Lemery in den Pariſer Memoiren (1728) zeigten, daß dieſer Körper aus dem Borax auch mittelſt anderer Säuren, als der des Vitriols, bereitet werden könne; Lemery betrachtete ihn aber auch noch nicht als Beſtandtheil des Borax, ſondern meinte, in dem Sedativſalze ſei die angewandte Säure mit dem Borax verbunden. — Die Boraxſäure war bisher immer durch Sublimation bereitet worden; in größerer Menge ſie durch Kryſtalli-

ſation darzuſtellen, lehrte Cl. J. Geoffroy 1732. Durch Behandlung mit Schwefelſäure ſtellte er außerdem aus dem Borax Glauberſalz dar (daß dieſes ſo bereitet werden könne, hatte bereits 1722 Henkel in ſeiner Flora saturnizans nach den Erfahrungen Neuder's, eines Dresdener Chemikers, angegeben). Geoffroy's Anſichten über die Conſtitution des Borax ſind ſehr unklar; bald ſcheint er noch den Borax als eine Art Alkali, und das Sedativſalz als aus Borax und der angewandten Mineralſäure zuſammengeſetzt, das erhaltene Glauberſalz aber als im Borax präexiſtirend zu betrachten, bald meint er, die Mineralſäure trenne aus dem Borax zwei Arten von Salzen, ein ſublimirbares und ein fixes, und aus der Glauberſalzbildung folge, daß der Borax dieſelbe Erde (Baſis), wie das Kochſalz, enthalten müſſe. Er entdeckte auch, daß das Sedativſalz dem brennenden Weingeiſt eine grüne Farbe mittheilt. — Zu der unrichtigen Anſicht über das Sedativſalz, wie ſie von L. Lemery ausgeſprochen worden war, neigte auch Pott hin, welcher 1741 über den Borax ſchrieb. Borarſäure

Richtigere Reſultate über die Conſtitution des Borax erhielt endlich Baron *), welcher zwei Abhandlungen über dieſen Gegenſtand 1747 und 1748 der Pariſer Akademie vorlegte. Daraus, daß man das Sedativſalz immer gleich erhalte, welche Säure auch zu ſeiner Bereitung genommen ſei, ſchloß er, daß in die Zuſammenſetzung deſſelben nichts von der angewandten Säure eingehe, ſondern daß das Sedativſalz im Borax fertig gebildet, und zwar an Natron gebunden, ſei. Er lehrte den Borax durch Verbindung ſeiner Beſtandtheile darſtellen; er zeigte außerdem, daß das Sedativſalz an ſich nicht flüchtig ſei, ſondern nur durch die Beihülfe von Waſſerdämpfen ſublimire. Das Sedativſalz ſelbſt betrachtete er als eine zur Zeit noch unbekannte Subſtanz; doch entdeckte er, daß es in der Hitze den Salpeter und das Kochſalz unter Austreibung ihrer Säuren zerlege. — Man glaubte damals, dieſe Eigenſchaft deute auf einen Gehalt des Sedativſalzes an Vitriolſäure hin, und in dieſer Beziehung ſtellte Bourdelin 1753 Verſuche an, ohne jedoch zu einem Reſultate über die Zuſammenſetzung des Sedativſalzes zu kommen.

*) Theodor Baron war 1715 zu Paris geboren; er widmete ſich dem Studium der Medicin und Chemie, und erlangte 1742 den Doctorgrad in der erſtern Wiſſenſchaft. 1752 trat er der Akademie der Wiſſenſchaften zu; ſeine Unterſuchungen ſind nicht zahlreich. Er ſtarb 1768; an ſeine Stelle rückte Lavoiſier in die Akademie ein.

Boraxſäure. Gegen Baron's Anſicht trat Cadet 1761 der ältern unrichtige nung bei, das Sedativſalz ſei in dem Borax nicht fertig gebildet en Er behauptete außerdem, der Borax enthalte als weſentliche Beſta auch Kupfer, Arſenik und eine verglasbare Erde. Ihm beſtritt Ba aber wenn auch die Mehrzahl der Chemiker jetzt die Zuſammenſetzu Borax aus Sedativſalz und Natron anerkannte, ſo blieben doch unm viele Zweifel über die Natur des erſtern. Daß dieſes ſtets ſauer ſei Cadet gezeigt; er nahm aber an, in ihm ſei Salzſäure enthalten. glaubten noch an einen Gehalt von Vitriolſäure in ihm, Sage es enthalte Phosphorſäure, und ſo wurden noch viele unbewieſen verſchiedene Hypotheſen aufgeſtellt.

Bei der Reform der Chemie durch das antiphlogiſtiſche Syſtem dieſer Unſicherheit inſofern geſteuert, als man das Sedativſalz jetzt, dem Namen der Boraxſäure, als Säure anerkannte, in welcher de logie nach Sauerſtoff enthalten ſei, mit einem noch unbekannten verbunden. Crell glaubte 1799 darin Kohlenſtoff nachweiſen zu k

Boron. ohne daß man jedoch an dieſes Reſultat glaubte. Gay-Luſſa Thénard zerlegten zuerſt (1808) die Boraxſäure und ſtellten ihr A das Boron, dar; faſt zu gleicher Zeit machte H. Davy dieſelb deckung. Der Sauerſtoffgehalt der Boraxſäure, welcher bis dahi verſchieden beſtimmt worden war, wurde 1824 durch Berzelius feſt

Die Boraxſäure entdeckte in dem Lagone di Monte roton Toscana (1777) H. F. Höfer, Director der Hofapotheke in Flore Im Mineralreiche fand die Boraxſäure zuerſt Weſtrumb (1788) Unterſuchung des von Laſius kurz vorher (1787) aufgefundenen nannten cubiſchen Quarzes (Boracit).

Chlor; Fluor; Jod; Brom.

Das Kochſalz iſt ſeit den älteſten Zeiten bekannt, doch findet ſich eine nauere Beſchreibung erſt bei den Griechen und den Römern zur Zeit des fangs unſerer Zeitrechnung. Wie Dioskorides der Spaltbarkeit des teinſalzes erwähnt, habe ich bereits bei der Unterſuchung mitgetheilt, ob s sal ammoniacum der Alten unſer Salmiak war (Seite 237). Das s dem Meerwaſſer durch freiwillige Verdunſtung ſich abſetzende Salz wird n Dioskorides als ἁλὸς ἄχνη, Salzſchaum, unterſchieden. Beach- war ſchon zu jener Zeit, daß das Zerkniſtern im Feuer, welches das ge- hnliche Kochſalz zeigt, nicht bei jedem Salze ſtattfindet, daß einiges Salz, ches im Feuer nicht verkniſtert, bei ſeiner Auflöſung in Waſſer kleine Ex- ſionen zeigt; obgleich aus dem, was Plinius darüber angiebt, nicht her- rgeht, ob die Alten dieſe Kennzeichen bereits zur Unterſcheidung des durch ieden erhaltenen und des natürlich in Maſſen vorkommenden Kochſalzes wandten (in igne nec crepitat nec exsilit Tragasaeus [sal, aus Tragaſa Albanien], neque Acanthius [von Akanthus in Macedonien] ab oppido pellatus; nec ullius spuma, aut ramentum, aut tenuis. Agrigentinus us Sicilien], ignium patiens, ex aqua exsilit, drückt ſich Plinius aus). - Ueber die Gewinnung des Kochſalzes bei den Alten iſt hier nicht weit- ufiger zu handeln, da dieſes mehr der Geſchichte der Technologie zukommt.

Chlor. Kochſa

Das Kochſalz zum chemiſchen Gebrauche zu reinigen, verſuchte zuerſt eber im 8. Jahrhundert. Sein liber investigationis magisterii enthält e Vorſchrift: Sal commune comburatur; combustum in aqua communi l aqua clara fontis calida solvatur, solutum per filtrum distillatur, stillatum per ignem lentum in parapside vitreata, vel vase terreo lumbato, et non in metallo, congeletur; congelatum calcinetur per diem t noctem in igne mediocri, et serva ipsum sic sufficienter mundatum.

Kochsalz. Daß das Kochsalz bei strenger Kälte mit Wasser verbunden krystallisiren kann, entdeckte Lowitz *) 1793.

Was die Erkenntniß der Constitution des Kochsalzes anbetrifft, so verweise ich hier auf die Geschichte der Salze im Allgemeinen, welche sich vorzüglich an die Meinungen über das Chlornatrium, das Prototyp der Salze, anschließt, und die ich zu Anfange dieses Theils gegeben habe (vrgl. namentlich S. 74 ff.); über die Bedeutung des Namens Salz wurde ebenso schon Seite 2 gehandelt. Die Erkenntniß der Basis in dem Chlornatrium werde ich im folgenden Theile bei dem Natron ausführlicher besprechen; hier ist zunächst zu untersuchen, wie man die Säure aus jenem Salze darstellen lernte.

Salzsäure. In dem II. Theile, Seite 39, wurde bereits mitgetheilt, daß schon die Alten die Cämentation des silberhaltigen Goldes durch Erhitzen desselben mit Kochsalz und Vitriol oder Alaun kannten, welche Mischung durch die Entwicklung von Salzsäure wirkt. — Die arabischen Alchemisten kannten bereits die Salzsäure in ihrer Mischung mit Salpetersäure, das Königswasser, wie weiter unten ausführlicher zu belegen ist, aber der reineren wässrigen Salzsäure wird zuerst bei Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert erwähnt. Was er Salzgeist nennt, bedeutet zwar nicht immer diese Säure, sondern manchmal wird darunter das hypothetische Element Salz im reineren Zustande begriffen, aber was bei ihm spiritus salis heißt, ist unzweifelhaft Salzsäure. Er verspricht mehrmals, die Bereitung dieses Körpers zu lehren, ohne daß ich jedoch eine ausführlichere Anweisung bei ihm finden könnte; am deutlichsten ist eine Stelle in dem Triumphwagen des Antimonii, wo er sagt: „Nimm guten Vitriol und Sal commune, in gleicher Viele oder Quantität, und distillir per latus ein Wasser davon“, aber dieses Wasser heißt hier bei ihm nicht spiritus salis, sondern aqua caustica. — Bei Libavius am Ende des 16. Jahrhunderts wird unter verschiedenen Anweisungen zur Bereitung des spiritus salis (unter welchem er auch noch andere Substanzen, als die Salzsäure, begriffen zu haben scheint) auch schon der Austreibung mittelst Thon gedacht; in seiner Alchymia (1595) sagt er: In sale soluto exstingue candentes lateres, quos, ubi sat sunt poti, destilla; destillatum quidam nominant oleum salis viridis. Nonnulli ta-

Bereitung.

*) Tobias Lowitz, russischer Hofrath, Oberapotheker und Professor der Chemie zu Petersburg, starb 1804.

en igni eliquant salem, et in eo restinguunt lateres; salem qui foris crevit, abstrahunt, lateres destillant. Salzſäure Bereitung.

Baſilius Valentinus und Libavius hatten beide die auflöſende raft der ſo erhaltenen Flüſſigkeit gut gekannt, der Letztere hatte ſie deßhalb ch unter die spiritus, welche er allgemein als aquas solventes definirte, rechnet. Die Salzſäure ſcheint indeß doch weniger dargeſtellt worden zu in, als die anderen damals bekannten Mineralſäuren; wenigſtens behauptet lauber in ſeinen Furnis novis philosophicis (1648), ſie ſei am theuer- m unter allen Säuren, und am ſchwerſten zu bereiten. Als bekannter Methoden erwähnt er der auch nach ihm noch oft gebrauchten: »Etliche ben das Salz mit Töpfererden zu globulis gemacht, getrucknet und per rtortam zu einem spiritu getrieben; Etliche haben das Salz mit bolo, liche mit Ziegelmehl oder gebranntem Alaun vermiſchet, und alſo diſtilli- t«. Er lehrte die Salzſäure aus Kochſalz mit Vitriol oder Alaun bereiten, rſicherte aber auch, er könne den Salzgeiſt ohne dieſe Zuſätze machen, ohne ß er indeß ſich deutlich über dieſe neue Methode ausſpricht. Sie hat in r Deſtillation des Salzes mit Vitriolöl beſtanden, da die auf dieſe Art ge- onnene rauchende Säure bald nach ihm und bis gegen das Ende des vo- gen Jahrhunderts als Spiritus salis Glauberianus bezeichnet wurde, und mentlich Boerhave (1732) ganz beſtimmt von dieſer Darſtellungsweiſe gt: Hoc experimentum utilissimum Glauberianae quoque industriae primis debetur unice. — Am ſtärkſten aber erhielt Glauber die Salz- ure, indem er wäſſeriges Chlorzink mit Sand miſchte und ſtark erhitzte.

Hinſichtlich der Eigenſchaften dieſer Säure hebt Glauber, neben vie- n Uebertreibungen *), hervor, daß ſie alle Metalle, mit Ausnahme des Sil- rs, löſen könne (das Gold, wie er ſpäter bemerkt, nur verkalkt); daß auch lei darin unlöslich ſei, wußte Boerhave. Auf die Reaction zwiſchen lzſäure- und ſilberhaltigen Löſungen machte Boyle aufmerkſam. Eigenſchaften

Die Namen Salzſäure oder Salzgeiſt übertrugen ſich in alle Spra- Benennung.

*) Das Intereſſe für eine Subſtanz, welche er zuerſt in größerer Menge berei- ten konnte, veranlaßte Glauber zu Behauptungen, die ihrer Uebertreibung wegen hier angeführt werden mögen. »In der Küche iſt ſein« (des Salzgeiſtes) »Gebrauch nicht zu verachten, denn viele Speiſen damit können zugericht und bereitet werden, viel beſſer und wohlgeſchmackter, als mit Eſſig und anderen Säurigkeiten. Und dienet inſonderheit dieſer Spiritus in ſolchen Ländern, da kein guter Weineſſig zu bekommen iſt. Auch kann man ſolchen anſtatt eines agrestis oder unzeitigen Traubenſaftes gebrauchen, wie auch

[illegible] Bezeichnung Meerſalzſäure machten die Franzoſen zuerſt die [illegible]. In der antiphlogiſtiſchen Nomenclatur wurde 1787 der Name acide muriatique eingeführt, von dem lateiniſchen muria, Salz oder Salzlake. Nach Plinius eine unreinere Art von Kochſalz, wie ſie im Spanien bereitet wurde). Der Urſprung der anderen für die Salzſäure gebräuchlichen Namen wird ſich aus der unten folgenden Geſchichte der Anſichten über ihre Conſtitution ergeben.

Glauber hebt bereits hervor, daß bei der Bereitung der Salzſäure ſtets Waſſer zugegen ſein müſſe, damit man ſie flüſſig erhalte; Boyle wußte, daß die Salze, welche dieſe Säure mit Alkalien bildet, mit ſtarker Schwefelſäure heftig ſchäumen und rauchen. Hales bemerkt in ſeinen Vegetable Statieks 1727, daß bei der Erhitzung von Salmiak mit Vitriolöl in ſeinem (mit Waſſer geſperrten) pneumatiſchen Apparat im Anfang Luft (atmoſphäriſche aus dem Apparat) entwickelt, ſpäterhin aber um ſo mehr von der im Apparat enthaltenen Luft durch das Waſſer verſchluckt worden ſei. Cavendiſh erhielt bei ſeinen Verſuchen über Waſſerſtoff (1766), als er Kupfer in ſtarker Salzſäure unter Anwendung von Hitze löſen wollte, eine Luftart, welche in Berührung mit Waſſer ſogleich verſchwand, die er aber nicht genauer unterſuchte. Endlich ſammelte das ſalzſaure Gas zuerſt in dem Queckſilberapparat Prieſtley, und beſchrieb die Eigenſchaften deſſelben in ſeinen Observations on different kinds of air (1772); er nannte es marin acid air.

Aelter als die Kenntniß der Salzſäure iſt die der Salpeterſalzſäure, deren Geſchichte hier eingeſchaltet werden mag. Schon Geber lehrt m

[illegible] an Platz eines Limonienſaftes; koſtet auch viel weniger, wenn er auf meine Weiſe durch's ganze Jahr getrieben wird, als ein gemeiner Eſſig, oder Acetumsaft und verdirbt nicht gleich als ſolche ausgepreßte Säfte, ſondern hält ſich monatelang und wird je länger je beſſer. Mit Zucker vermiſcht, giebt er eine angenehme Salſe auf alles Gebratene. Man kann auch allerlei Arzneien damit machen und viele Jahre darinnen gut bewahren. Wenn man Weinen oder Gurken, Pfirſichen darein legt ſo ſchwellen ſie wie [illegible] auf und werden ſo groß. Auch für vor der Verdauung warm [illegible] man mit wenig [illegible] Waſſer beigießen. Sonſt werden die Trauben in [illegible] und angenehm zu Nachtiſch, den Magen damit zu erfriſchen und [illegible] und Kochſpeiſen damit anzuſäuren. Insonderheit denen dienlich [illegible] Leute, [illegible] damit angerichtet wird [illegible] Pfeffer, [illegible] und [illegible] viel lieblicher ſchmeckt als mit Eſſig [illegible]. Durch [illegible] des Salmiak-Salzes kann mit Honig oder Zucker ein gutes Getränk gemacht werden dem Weine nicht ungleich [illegible]

hrift de inventione veritatis die Bereitung der letztern; nachdem Königswaſſ
m (Seite 225) mitgetheilte Vorſchrift für die Bereitung der Sal-
gegeben hat, fährt er hier fort: fit autem aqua dissolutiva mul-
r, si cum ea dissolveris quartam salis ammoniaci, quia solvit
ulphur et argentum. Wie Geber zu der letztern falſchen An-
mt, daß das Silber im Königswaſſer löslich ſei, darüber giebt ſein
ne Auskunft. Auf dieſelbe Weiſe bereitete Raymund Lull das
ſſer, welches bei ihm aqua salis armoniaci et salis nitri heißt;
lbertus Magnus, bei welchem die Salpeterſäure und das Kö-
r als aqua prima und aqua secunda unterſchieden werden.
r, deſſen Practica artis in der Mitte des 14. Jahrhunderts ge-
wurde, lehrt darin Königswaſſer durch Deſtillation von Vitriol mit
und Kochſalz bereiten; dieſe Säure heißt bei ihm aqua calcinatio-
ium metallorum. Die Bezeichnung Königswaſſer findet ſich in
Jahrhundert bei Baſilius Valentinus; in dem 4. Buch
ten Teſtaments ſagt er z. B.: »Nimm ein gut aquam Regis
larmoniac gemacht, ein Pfund; verſtehe, daß du nehmeſt ein
it ſtark Scheidwaſſer, und ſolvireſt darin 8 Loth Salmiak, ſo be-
u ein ſtark aquam Regis«. Baſilius bereitete auch das Schei-
durch Miſchung von Salpeter- und Salzſäure; in der eben er-
Schrift ſagt er: »Du ſollſt aber wiſſen, daß der Geiſt des ge-
alis eben daſſelbige thut, was der Salarmoniac vermag; da dieſes
s drei Theile genommen werden, und darzu gemiſcht spiritus salis
Theil, ſo haſt du ein Waſſer, das ſtärkere Kraft hat, als das ge-
alarmoniacwaſſer«. Glauber bereitete das Königswaſſer durch
n von Salpeterſäure mit Kochſalz, oder auch, indem er zu Salz-
lpeter ſetzte. — Dies ſind die erſten Angaben über die verſchiede-
oden, Königswaſſer darzuſtellen; der Name ſelbſt wurde gegeben
ſicht darauf, daß dieſe Säure allein den König der Metalle, das
en könne. — Bis zu der Entdeckung des Chlors und zu der Re-
Chemie durch die antiphlogiſtiſche Theorie galt das Königswaſſer
n gewiſſer Hinſicht eigenthümliche Säure, für welche z. B. Berg-
e eigene Verwandtſchaftstabelle aufſtellte.

ß das Königswaſſer ein eigenthümliches Gas exhalirt, war ſchon Chlor.
achtet worden. Van Helmont ſchon nahm dieſes wahr, und

Chlor. ſagt in der Abhandlung de flatibus, welche ſein Ortus medicinae enthält: Sal armeniacus et aqua chrysulca, quae singula per se distillari possunt et pati calorem, sin jungantur et intepescant, non possunt non, quin statim in gas sylvestre sive incoërcibilem flatum transmutentur. Dieſer flatus incoërcibilis enthielt Chlor, welches überhaupt ſchon von Früheren einigemal wahrgenommen zu ſein ſcheint, ohne daß aber die Verſuche darüber fortgeſetzt wurden. Man hat die Anſicht ausgeſprochen, Glauber habe bereits das Chlor erhalten, weil er in ſeinen Furnis novis philosophicis (1648) erzählt, bei dem Erhitzen von Chlorzink (aus Salzſäure und Galmei) mit Sand gehe der Salzgeiſt »als ein lauter Fewer« über, und löſe alle Metalle, außer Silber, auf; aber was er hier angiebt, berechtigt nicht zu dem Schluſſe, daß er mit dem Galmei den Braunſtein verwechſelt und bei jener Operation wirkliches Chlor erhalten habe. Daß indeß bei anderen Proceſſen ihm dieſes gelungen ſei, wird aus dem wahrſcheinlich, was unten bei der Geſchichte der chlorſauren Kali's erwähnt werden wird. Boyle verſichert in der Abhandlung de infido experimentorum successu, welche ſeine Tentamina quaedam physiologica (1661) enthalten, man könne die Salzſäure ſo zubereiten, daß ſie für ſich das Gold angreife: fateri cogor, compertum mihi tandem e marino sale spiritum sine fraude parari posse, qui crudi auri compagem perrumpat.

Zuerſt lenkte Scheele die Aufmerkſamkeit der Chemiker dauernd auf das Chlor; er beſchrieb es in ſeiner großen und an Entdeckungen ſo reichen Abhandlung über den Braunſtein (1774). Bei der Digeſtion deſſelben mit Salzſäure bemerkte er einen Geruch nach Königswaſſer; um die Urſache davon aufzufinden, fing er das ſich hierbei entwickelnde Gas auf, und prüfte daſſelbe durch Reagentien. Er fand, daß dieſes Gas, auf deſſen gelbe Farbe er aufmerkſam machte, die Pflanzenfarben ſo zerſtört, daß ſie weder durch Säuren noch durch Alkalien wieder hergeſtellt werden können; daß Zinnober darin zu Aetzſublimat wird; daß alle Metalle, ſelbſt Gold, davon angegriffen werden, daß Thiere darin erſticken und die Flamme erliſcht u. ſ. w.

Scheele unterſchied das neue Gas, aus Gründen, welche weiter unten darzulegen ſind, als dephlogiſtiſirte Salzſäure. — Daß dieſer Körper als permanentes Gas zu betrachten ſei, wurde beſtritten, nachdem B. Pelletier 1785 und W. J. G. Karſten zu Halle 1786 wahrgenommen hatten, daß ſich bei der Kälte aus ihm gelbe Kryſtalle abſetzen. Bis zum Jahre 1810 hielt man dieſe Kryſtalle für feſtes Chlor; H. Davy zeigte damals, daß ſie ſich aus

reinem trocknen Chlor nicht bilden, und daß ſie Waſſer enthalten. Faraday beſtimmte 1823 ihre quantitative Zuſammenſetzung, und unterſuchte, durch Davy angeregt, ihre Zerſetzung durch die Wärme in verſchloſſenen Gefäßen, wobei er das Chlor condenſirt erhielt. Chlor.

Die erſte Beobachtung, daß ein Körper (Phosphor) ſich im Chlorgas, ohne Zutritt der äußern Luft, entzünde, publicirte ein Ungenannter in Crell's Beiträgen zu den chemiſchen Annalen 1786. Die Feuererſcheinung, welche Wismuth, Antimon und andere Metalle und Schwefelmetalle darin zeigen, entdeckte Weſtrumb 1789; er nannte das Chlor deßhalb zündendes Salzgas.

Die bleichende Eigenſchaft des Chlors, welche Scheele entdeckt hatte, benutzte zuerſt Berthollet für die techniſche Anwendung. Bei ſeinen Unterſuchungen über jenen Körper (1785) verſuchte er, mit ihm im Großen zu bleichen; er wandte im Anfang Chlorwaſſer zu dieſem Zweck an, ſpäter, 1789, leitete man zu Javelles, wo eine der erſten Bleichereien dieſer Art ausgeführt wurde, Chlor in Potaſchenlauge, um die Bleichflüſſigkeit darzuſtellen. Durch Watt, welcher gerade in Paris anweſend war, als Berthollet die erſten Verſuche über dieſen Gegenſtand anſtellte, wurde die neue Art zu bleichen in England bekannt, und hier zuerſt durch Macgregor in Glasgow im Großen angewandt. In England wandte man bald ſtatt der Potaſchenlöſung Erden an, um das Chlor abſorbiren zu laſſen; C. Tennant zu Darnley bei Glasgow erhielt im Januar 1798 ein Patent für die Anwendung der Kalk-, Baryt- und Strontianerde zur Darſtellung von Bleichflüſſigkeit. Anwendung Bleichen.

Ehe wir die verſchiedenen Anſichten über die Conſtitution der Salzſäure und des Chlors betrachten, mögen noch einige Angaben über die Chlormetalle hier Platz finden. Die erſte Verbindung des Chlors mit einem ſchweren Metall (wenn wir von der Bildung des Chlorſilbers in dem Theil II., Seite 39, erwähnten Cämentationsproceß der Alten und ähnlichen mehr zufälligen Bildungsweiſen abſehen), war die mit Queckſilber durch Geber; er ſtellte den Sublimat dar durch Erhitzen des Metalls mit Kochſalz und Vitriol. Ebenſo bereitete Baſilius Valentinus denſelben; das Chlorantimon ſtellte er zuerſt dar durch Deſtillation von Spießglanz mit Salz und Thon, oder mit Salzſäure (daß dieſe die Metalle überhaupt flüchtig macht, wußte er) oder mit Queckſilberſublimat. Die Einwirkung dieſes Sublimats auf Zinn unterſuchte ſpäter Libavius, und entdeckte das Zinnchlorid; ſeine Einwirkung Chlormet.

[illegible]

[illegible]

[illegible]

Ueber die Salzsäure entwickelte zuerst Becher derartige Ansichten: er glaubte, ihre Eigenschaft, die Metalle flüchtig zu machen, u. a., lasse sich nur durch die Annahme erklären, daß in ihr das eine seiner hypothetischen Elemente, die Mercurialerde, enthalten sei. Stahl erkannte dies nicht an, ohne jedoch zu richtigeren Begriffen zu kommen, von seiner Annahme einer Primitivsäure ausgehend (vergl. Seite 15), hielt er die Salzsäure für eine Vitriolsäure, welche durch gewisse, nicht näher bestimmte, Beimischungen verlarvt sei, und versicherte sogar, daß er die Vitriol-, Salpeter- und Salzsäure unter einander umwandeln könne. So behauptete auch später noch Pott (1739), die Salzsäure könne durch Verbindung mit Eisen in Salpetersäure übergeführt werden, was Demachy widerlegte. Die Salzsäure

wurde demnach von den letzten Phlogiſtikern, bis zu 1774, als eine eigenthümliche, unzerlegbare Säure betrachtet.

In dem letztern Jahre publicirte Scheele ſeine Unterſuchung des Braunſteins und die Entdeckung des Chlors, deſſen Verhältniß zu der Salzſäure er in folgender Weiſe beſtimmte. Er wußte, daß der Braunſtein, damit er Salze bilden könne, eine Veränderung in dem Sinne erleidet, wie die Metallkalke, wenn ſie in den reguliniſchen Zuſtand übergehen; dieſe Veränderung bezeichnete er in der Sprache der ältern Theorie als Phlogiſtiſirung. Der Braunſtein phlogiſtiſirt ſich zum Beiſpiel bei der Erhitzung mit Vitriolöl; Phlogiſton tritt ihm hier aus der Hitze zu (welche nach Scheele aus Phlogiſton und Sauerſtoff beſtehen ſollte, vgl. S. 201 f.), und der Sauerſtoff der Hitze wird dabei frei. Bei der Einwirkung der Salzſäure auf den Braunſtein erleidet dieſer dieſelbe Veränderung; das Phlogiſton, welches ihm hier zutritt, kann nur aus aus der Salzſäure kommen, und dieſe, wenn ſie ihr Phlogiſton an den Braunſtein abgegeben hat, erſcheint als Chlor. Scheele glaubte ſo den Beweis geführt zu haben, daß die Salzſäure Phlogiſton enthalte, und das Chlor benannte er als dephlogiſtiſirte Salzſäure. Scheele's Anſ über Chlor Salzſäur

Bald nach dieſer Zeit ſuchte Lavoiſier nachzuweiſen, daß alle Säuren Sauerſtoff enthalten. Für die Salzſäure konnte er den Beweis nicht direct führen, allein der Analogie nach behauptete er, die Salzſäure beſtehe aus Sauerſtoff und einem unbekannten Körper, welchen er radical muriatique oder base muriatique nannte. Lavoiſier's A ten über die ſäure.

Dieſe Anſicht wurde angenommen, und das Verhältniß des Chlors zur Salzſäure durch Berthollet 1785 und 1786 genauer feſtgeſtellt. Ermittelt war jetzt, daß der Braunſtein Sauerſtoff abgiebt, um in den Zuſtand überzugehen, in welchem er in Salzen enthalten iſt. Berthollet fand zudem, daß Chlorwaſſer dem Lichte ausgeſetzt Sauerſtoffgas entwickelt, und daß Salzſäure dabei zurückbleibt; er zog hieraus den Schluß, das Chlor werde durch das Sonnenlicht in ſeine Beſtandtheile, Sauerſtoff und Salzſäure, zerlegt, und dieſe Beſtandtheile ſeien nur durch eine ſehr ſchwache Affinität zuſammengehalten; das Chlor ſei acide muriatique oxigéné, oxydirte Salzſäure, welche Benennung Kirwan zu oxymuriatic acid abkürzte. Berthollet's A über das Cl

Hierbei blieb immer noch unentſchieden, welcher Art das Radical der Salzſäure ſei, und in dieſer Beziehung wurden mancherlei Anſichten ausgeſprochen. So behauptete Girtanner 1795, es beſtehe aus Waſſerſtoff und Sauerſtoff (welche Anſicht noch einmal 1805 durch den Italiener Pacchiani Anſichten üb Radical der ſäure um 1

Ansichten über das Radical der Salzsäure um 1800.

vorgebracht wurde), der Franzose Curaudau 1798, es möge Kohlenstoff darin enthalten sein; sein Landsmann Armet wollte 1795 aus dem Rückstande einer calcinirten Mischung von Kochsalz, Steinkohlen und Kalk viel Zinkvitriol erhalten haben, und suchte zu beweisen, der Zink sei die Basis der Salzsäure; ein Engländer Lambe behauptete 1797, Salzsäure bilde sich durch die Einwirkung schwefelwasserstoffhaltigen Wassers auf Eisen, was Woodhouse bestätigte. Selbst Berthollet glaubte, das Radical der Salzsäure sei zusammengesetzt, und schloß 1800 (verleitet dadurch, daß er die Salzsäure, welche bei dem rohen Salpeter sich findet, für neu erzeugt hielt, und daß man durch den weißen Niederschlag, den geglühter Salpeter mit Silberlösung giebt, gleichfalls eine Bildung von Salzsäure für angezeigt hielt), die Bestandtheile jenes Radicals seien die des Wassers und der Salpetersäure. Alle diese Ansichten erhielten indeß nur kurze Beachtung, das Radical der Salzsäure blieb unbekannt; angenommen wurde stets, das Chlor enthalte mehr Sauerstoff als die Salzsäure, und in der deutschen Nomenclatur wurde deßhalb am Ende des vorigen Jahrhunderts das erstere als wahre Salzsäure von der letztern als der salzigen Säure unterschieden.

Berichtigung der Ansichten über die Salzsäure und das Chlor.

Vergeblich schienen auch die Versuche zu sein, welche W. Henry in Manchester 1800 anstellte, um das trockne salzsaure Gas mittelst Elektricität zu zerlegen. Fortgesetzt durchschlagende elektrische Funken machten aus dem Gase stets eine gewisse Menge Wasserstoff frei, während das absperrende Queckſilber angegriffen wurde; Henry glaubte, das Letztere beruhe auf einer Oxydation, und er schloß, selbst in dem sorgfältigst getrockneten salzsauren Gas sei immer noch etwas Wasser chemisch gebunden enthalten.

Berichtigung der Ansichten über die Salzsäure und das Chlor durch Gay-Lussac u. Thenard.

Es blieb jetzt unentschieden, ob das möglichst getrocknete salzsaure Gas eine wasserfreie Säure oder das Hydrat einer solchen sei; dafür, daß es Wasser enthalte, erklärte sich indeß auch Berthollet 1806. Diesen vermeintlichen Wassergehalt untersuchten Gay-Lussac und Thénard genauer, bei Gelegenheit, daß sie aus mehreren bisher noch unzersetzten Säuren mittelst der Alkalimetalle die Radicale darzustellen versuchten. In ihrer Abhandlung über die Flußsäure (im Anfange des Jahres 1809) sprachen sie sich dafür aus, daß das salzsaure Gas chemisch gebundenes Wasser enthalte. Sie wollten die Menge desselben ermitteln, indem sie salzsaures Gas mit Bleioxyd verbanden, und das zum Vorschein kommende, ihrer Meinung nach aus jenem Gase ausgetretene, Wasser bestimmten. Sie fanden, daß der Sauerstoffgehalt des in einer bestimmten Menge salzsauren Gases enthaltenen

Waſſers ſich hiernach gerade hinlänglich groß herausſtellt, um ſo viel Metall zu Oxyd zu machen, als nöthig iſt, um die in jener Menge ſalzſauren Gaſes enthaltene waſſerfreie Säure zu neutraliſiren.

Berichtigung Ansichten über Salzsäure und Chlor durch G Lussac u. Th.

Bei der Fortſetzung dieſer Verſuche ermittelten ſie bald den vermeintlichen Waſſergehalt des ſalzſauren Gaſes noch in anderer Weiſe, durch Beſtimmung, wieviel Waſſerſtoff durch die Einwirkung von Metallen (von welchen man glaubte, daß ſie das in dem Gaſe enthaltene Waſſer zerſetzen) entwickelt wird. Sie beſtimmten ihn auch noch aus der Erfahrung, daß ſich ein beſtimmtes Volum Chlorgas mit einem gleichen Volum Waſſerſtoff zu Salzſäure vereinigt, ohne daß ſich dabei Waſſer abſetzt (bei dieſen Verſuchen entdeckten ſie, daß ſich Chlor und Waſſerſtoff im Sonnenlichte unter Detonation zu ſalzſaurem Gaſe vereinigen). Die Anſicht, welche ſie hiernach über das ſalzſaure Gas und das Chlor aufſtellten, war folgende: die Salzſäure kann nicht in waſſerfreiem Zuſtande beſtehen, ſondern nur als Hydrat, und dieſes iſt das ſalzſaure Gas; das Chlor (welches ſie auch noch als oxydirte Salzſäure bezeichneten) iſt eine Verbindung von Sauerſtoff mit hypothetiſcher waſſerfreier Salzſäure; in dem Chlor iſt mit dieſer Salzſäure ſo viel Sauerſtoff vereinigt, als in dem Waſſer enthalten iſt, durch deſſen Zutritt die hypothetiſch trockne Salzſäure zu ſalzſaurem Gaſe wird. Es geht alſo das ſalzſaure Gas in Chlor über, indem es ſeinen Waſſerſtoff verliert, und Chlor wird durch Verbindung mit Waſſerſtoff, indem ein Theil ſeines Sauerſtoffs dadurch zu Waſſer wird, zu ſalzſaurem Gaſe oder Salzſäurehydrat.

Gay-Luſſac und Thénard bemühten ſich aber vergebens, in dem Chlor den Sauerſtoffgehalt direct nachzuweiſen; kein Reductionsmittel zerſetzte es, wenn es nicht Waſſerſtoff enthielt; über glühende Kohlen leiteten ſie es, ohne Zerſetzung zu erhalten, ſobald nur jene frei von Waſſerſtoff waren. Während Berthollet das Chlor für Salzſäure angeſehen hatte, mit welcher Sauerſtoff nur loſe vereinigt ſei, hielt man jetzt das Chlor für eine der innigſten, durch die ſtärkſte Affinität zuſammengehaltenen, Verbindungen von hypothetiſch trockner Salzſäure und Sauerſtoff. Nur indirect war für das Chlor ein Sauerſtoffgehalt angezeigt, inſofern es mit den Metallen ſogenannte ſalzſaure Salze bildet, in welchen man Oxyde mit Gewißheit vorausſetzte. Aber dieſe Salze ſelbſt konnten ſie nicht zerſetzen, keinen Körper aus ihnen darſtellen, der nachweisbar Sauerſtoff enthält, wenn ſie nicht bei dem Verſuche zur Zerſetzung Waſſer hinzutreten ließen; Kochſalz (welches

ichtigung der
ichten über die
lzsäure und das
r durch Gay-
ac u. Thénard.

als salzsaures Natron betrachtet wurde) zersetzte sich nicht bei dem Glühen mit Kieselerde, wenn keine Feuchtigkeit zugegen war.

Gay-Lussac und Thénard sprachen damals zuerst aus, daß sich alle diese Erscheinungen auch erklären lassen, wenn man das Chlor für einen chemisch einfachen Körper halte, allein die Hypothese, es sei oxydirte wasserfreie Salzsäure, gebe eine noch bessere Erklärung ab. Diese letztere Annahme ließ in der That der Lehre von den Säuren und Salzen die ganze Einfachheit, mit welcher Lavoisier diesen Gegenstand behandelt hatte; alle Salze blieben nach ihr Verbindungen von Säuren und Oxyden; die einzige Abänderung, welche die ältere Lehre durch die neuen Untersuchungen erhielt, war die, daß jetzt das salzsaure Gas als ein Säurehydrat, dem Schwefelsäure- oder Salpetersäurehydrat vergleichbar, anzusehen war.

ufstellung der
ristischen Theo-
durch H. Davy.

Schon zu Ende des Jahres 1808 hatte H. Davy der Royal society zu London ähnliche Untersuchungen über das salzsaure Gas vorgelegt. Er hatte bei der Einwirkung des Kaliums auf dieses Gas Wasserstoff erhalten, er hatte sich vergeblich bemüht, sogenannte trockne salzsaure Salze zu zerlegen, ohne daß Wasser mit zugegen war; auch er schloß damals, daß das salzsaure Gas chemisch gebundenes Wasser enthalte, ohne aber die Menge desselben so genau zu bestimmen, als es die französischen Chemiker gethan hatten.

Andere Ansichten entwickelte Davy in einer im Juli 1810 vor der Royal society gehaltenen Vorlesung. Er berichtete hier zuerst über die Versuche, Sauerstoff in dem Chlor direct nachzuweisen, welche alle ein negatives Resultat ergeben hatten; er hielt es somit für wahrscheinlicher, anzunehmen, das Chlor sei ein dem Sauerstoff ähnlicher Körper, welcher durch seine Verbindung mit Wasserstoff zu Salzsäure werde, und in dem salzsauren Gase sei kein chemisch gebundenes Wasser enthalten. Davy nannte die letztere Hypothese, welcher er den Vorzug gab, die Scheele'sche, und in der That stimmt sie mit Scheele's Ansicht (daß das Chlor dephlogistisirte Salzsäure sei) überein, wenn man Phlogiston durch Wasserstoff übersetzt. Daß Scheele beide Begriffe nicht für identisch hielt, wohl aber glaubte, in dem Wasserstoff sei viel Phlogiston enthalten, haben wir oben (Seite 264 und 275) gesehen. — In einer Vorlesung im November 1810 führte Davy seine Ideen noch weiter aus; er zeigte, daß die bisherige Hypothese über das Chlor und die Salzsäure die Existenz vieler Körper voraussetzt, welche nicht dargestellt sind, daß nach ihr viele Substanzen Bestandtheile enthalten, welche sich nicht nachweisen lassen, während die Ansicht, das Chlor sei ein einfacher

Körper, nur der Ausdruck der Thatſachen ſei. Er betrachtete alſo von jetzt an die Salzſäure als eine waſſerfreie Verbindung von Waſſerſtoff und Chlor, die ſogenannten ſalzſauren Salze als Verbindungen von Chlor mit Metallen *). — Statt des bisherigen Namens: oxydirte Salzſäure, ſchlug er die Bezeichnung Chlorine oder chloric Gas (von χλωρός, grüngelb) vor, welche Gay-Luſſac 1813 zu Chlore abkürzte.

Vertheidigung antichloriſtiſ Theorie.

Dieſe Betrachtungsweiſe (welche man ſpäter als die chloriſtiſche von der ältern als der antichloriſtiſchen unterſchied) wurde von vielen Chemikern ohne Discuſſion oder doch nach ſehr kurzem Widerſtande angenommen, von anderen mit Ausdauer bekämpft. — Berthollet 1811 und ebenſo Gay-Luſſac und Thénard (zu derſelben Zeit, in ihren Recherches physico-chimiques) erklärten ſich noch für die ältere Hypotheſe, daß in den ſogenannten ſalzſauren Salzen das Metall im oxydirten Zuſtande vorhanden ſei, daß das ſalzſaure Gas Waſſer enthalte und die hypothetiſch waſſerfreie Salzſäure und das Chlor Sauerſtoff; aber ſchon in dem folgenden Jahre (nach der Entdeckung des Jods) ſchloſſen ſich die letzteren Chemiker Davy's Betrachtungsweiſe an. Die eifrigſten Opponenten gegen dieſe waren Dr. John Murray zu Edinburg (ſtarb 1820) und Berzelius. Erſterer ſtützte ſich auf irrige Verſuche, um die Unrichtigkeit der Davy'ſchen Anſicht darzuthun; Letzterer bemühte ſich zu zeigen, daß ſie, obſchon durch Experimente nicht widerlegbar, theoretiſch unzuläſſig ſei, inſofern ſie Verwirrung in die Chemie bringe.

Murray's Verſuche, mit welchen er 1811 die neue Theorie bekämpfte, waren darauf gerichtet, in dem Chlor einen Gehalt an Sauerſtoff und in dem ſalzſauren Gas einen Gehalt an Waſſer direct nachzuweiſen. Daraus, daß Kohlenoxyd und Chlor im Sonnenlichte ein Gas geben, welches ſich mit Ammoniak zu einem Körper vereinigt, der mit Salpeterſäure Kohlenſäure entwickelt, ſchloß er, das Kohlenoxyd habe ſich hier auf Koſten des Sauerſtoffs des Chlors in Kohlenſäure verwandelt. Daß das ſalzſaure Gas chemiſch gebundenes Waſſer enthalte, ſuchte er ſo zu beweiſen, daß er dieſes Waſſer durch eine Baſis abſchied; er wählte dazu eine ſauerſtofffreie Baſis, um dem Einwurfe zu entgehen, der Sauerſtoff des angewandten Körpers bilde erſt das Waſſer mit dem Waſſerſtoff des ſalzſauren Gaſes. Murray verſicherte, trocknes Ammoniakgas entbinde aus dem getrockneten

*) Wegen dieſer Eigenſchaft des Chlors, durch Vereinigung mit Metallen unmittelbar Salze zu bilden, ſchlug Schweigger 1811 für daſſelbe die Bezeichnung Halogen (ἅλς, Salz, γεννάω, hervorbringen) vor.

Berichtigung der antidavyschen Theorie.

salzsauren Gase stets Wasser; der entstehende Salmiak gebe bei der Sublimation stets Feuchtigkeit aus. — Diese Behauptungen bestritt John Davy, ein Bruder Humphry Davy's, und die Discussion zwischen ihm und Murray dauerte 1811 und 1812 fort. In dem letztern Jahre stellte H. Davy selbst den Versuch über die angebliche Wasserbildung bei der Vereinigung des salzsauren und des Ammoniakgases zu Edinburg an, und bewies überzeugend, daß das von Murray behauptete Resultat irrig sei und daß eine sauerstofffreie Basis aus dem salzsauren Gase kein Wasser abscheide. Dieser Versuch hauptsächlich ließ alle englischen Chemiker H. Davy's Theorie zutreten, und brachte sie davon ab, das salzsaure Gas als ein Säurehydrat zu betrachten.

Anders, als Murray, bestritt (zuerst 1812) Berzelius die Davy'sche Ansicht. Er gestand zu, daß sie Wahrscheinlichkeit für sich habe, wenn man die salzsauren Verbindungen ausschließlich betrachte; allein ihr Unrichtigkeit zeige sich daran, daß sie für ganz analoge Verbindungen verschiedenartige Constitutionen ergebe, daß nach ihr die salzsauren Salze ganz anders zusammengesetzt seien, als die so ähnlichen schwefelsauren und salpetersauren, und daß hauptsächlich für die basisch salzsauren Salze (Verbindungen der Chlormetalle mit Oxyden) nach ihr eine ganz abnorme Constitution angenommen werden müsse. 1815 verglich Berzelius abermals die beiden sich entgegengesetzten Theorien; er zeigte, daß für die Davy'sche kein Factum sich als Beweis aufstellen lasse, das nicht auch nach der ältern Theorie erklärt werden könnte, welche zudem in Uebereinstimmung mit allen anderen Ansichten in der Chemie stehe, und seiner Meinung nach besser ausdrücke, daß sich die Elemente nach einfachen Multiplen ihrer Atomgewichte vereinigen: er zeigte, daß die Verbindungen des Jods, welche kurz vorher entdeckt worden waren, und deren Constitution nur nach der neuen Theorie dargestellt worden war, auch nach einer der ältern Ansicht über die salzsauren Verbindungen ganz entsprechenden betrachtet werden können. Berzelius schloß seine Darlegung: »Ich werde mich sogleich von der Unrichtigkeit der ältern Lehre überzeugt bekennen, wenn irgend Jemand eine Erscheinung, die Salzsäure, Flußsäure oder Jodsäure« (d. i. Jodwasserstoff) »betreffend, entdecken sollte, welche von dieser Lehre nicht übereinstimmend mit der übrigen chemischen Theorie erklärt werden kann; ich werde mich aber auch nicht eher für einen Anhänger der neuen Lehre erklären, als bis diese Lehre vollkommen consequent und zusammenhängend mit der neuen theoretischen Wissenschaft wird geworden sein, welche man auf den Ruinen der von ihr nieder-

gerissenenen chemiſchen Theorie wird aufgebaut haben. Denn ich fordere unnachläſſig von einem jeden chemiſchen Satze, daß er mit der übrigen chemiſchen Theorie übereinſtimme, und ihr einverleibt werden könne; im entgegengeſetzten Falle muß ich ihn verwerfen, es ſei denn, daß die unumſtößliche Evidenz deſſelben eine Revolution in der mit ihm nicht paſſenden Theorie nothwendig mache.« Vertheidigung antichloriſtiſch Theorie.

Die Anſicht des letzten Vertheidigers der antichloriſtiſchen Theorie war alſo damals offenbar, daß der Sieg der Davy'ſchen Anſicht mehr in ſich ſchließe, als viele Anhänger derſelben glaubten. Während dieſe nur behaupteten, die Conſtitution der Chlor-, Jod- und Fluorverbindungen müſſe anders aufgefaßt werden, als nach der ältern Anſicht, die der ſchwefelſauren, ſalpeterſauren u. a. Salze ſei aber unverändert wie früher zu betrachten: war Berzelius 1815 überzeugt, mit dem Aufgeben der ältern Betrachtungsweiſe über die erſteren Verbindungen müſſe eine Revolution der Anſichten über die Salze überhaupt nothwendig zuſammenhängen. — Später änderte ſich freilich dieſe ſeine Meinung, und der Anſicht Derjenigen zutretend, welche nur eine theilweiſe Reform der Theorien über die Salze für unabweisbar hielten, ſprach er ſich gegen Diejenigen aus, welche dieſer Reform die Betrachtung aller Salze unterwerfen wollten, gegen Diejenigen, welche mit ſeiner frühern Anſicht inſofern übereinſtimmten, als ſie gleichfalls einſahen, wie nöthig es für die Theorie der Chemie iſt, daß für Verbindungen, welche unzweifelhaft analoge ſind, auch analoge Conſtitution angenommen werde.

Ehe ich die Umſtände beſpreche, durch deren Einfluß Davy's Theorie auch von den letzten Anhängern der ältern Anſicht anerkannt wurde, mögen die Grundzüge von dieſer hier noch einmal angegeben werden, wie ſie Berzelius in ſeiner Schrift über die chemiſchen Proportionen (1819) aufſtellte. Ein hypothetiſches Element, das Muriaticum, bildet nach ihm durch Vereinigung mit Sauerſtoff (1 Atom des erſtern auf 2 Atome des letztern) die hypothetiſch trockne Salzſäure; das ſalzſaure Gas wurde als eine Verbindung aus gleichen Atomen hypothetiſch trockner Salzſäure und Waſſer betrachtet und als Murias hydricus, Salzſäurehydrat, bezeichnet, ebenſo wie das Salpeterſäurehydrat als Nitras hydricus und das Schwefelſäurehydrat als Sulphas hydricus; das Chlor wurde als Superoxidum muriatosum, eine Verbindung von 1 At. Muriaticum mit 3 At. Sauerſtoff, angeſehen. Waſſerfreie ſalzſaure Salze (Chlormetalle) können hiernach entſtehen durch Einwirkung von Chlor auf Metalle, wobei erſteres in Salzſäure und in Sauerſtoff zerfällt, welcher das Metall oxydirt, oder durch Einwirkung von

Salzsäurehydrat (salzsaurem Gase) auf Metalloxyde, wobei die letzteren den Wassergehalt des erstern ausscheiden.

gemeine Anerkennung der chloristischen Theorie.

Diese Ansicht, in den Chlormetallen eine sauerstoffhaltige Säure und ein Metalloxyd anzunehmen, wurde indeß von immer wenigeren Chemikern getheilt. Schon die Entdeckung des Jods (1812), in welchem man sogleich einen dem Chlor analogen Stoff erkannte, gab der entgegengesetzten Lehre insofern eine größere Verbreitung, als die Chemiker, welche die Verbindungen des neuen Körpers zuerst bearbeiteten, die Constitution derselben nur von dem Gesichtspunkte der Davy'schen Theorie aus festzustellen suchten. Eine der Hauptstützen der antichloristischen Betrachtungsweise — die Analogie zwischen den s. g. salzsauren Salzen oder Chlormetallen und den nachweisbar sauerstoffhaltigen Salzen mache es nothwendig, auch in den erstern einen Sauerstoffgehalt anzunehmen — fiel weg, nachdem Gay-Lussac 1815 gezeigt hatte, daß die Verbindungen (die Cyanmetalle), die man bisher als wasserfreie blausaure Salze betrachtet hatte, und für welche eine gewisse Analogie mit den s. g. salzsauren Salzen nicht zu bestreiten war, sauerstofffrei sind, und nur aus Metall, Kohle und Stickstoff bestehen. Ein anderer Einwurf gegen Davy's Lehre wurde bald nachher noch hinweggeräumt; daß das Chlor keinen Sauerstoff enthalte, hatte dieser Chemiker hauptsächlich daraus geschlossen, daß es durch noch so stark glühende Kohle nicht zerlegt wird. Die Anhänger der ältern Theorie behaupteten, dieses Experiment sei nicht beweisend; finde Zersetzung des Chlors (der oxydirten Salzsäure) Statt, so müsse eine Verbindung von hypothetisch trockner Salzsäure mit Kohlenoxyd oder Kohlensäure entstehen; existire aber keine solche Verbindung (kein Chlorkohlenstoff nach der neuern Ansicht), so könne auch keine Einwirkung der Kohle auf das Chlor, keine Zerlegung des letztern erwartet werden. Aber Faraday entdeckte 1821 mehrere Verbindungen von Chlor mit Kohlenstoff. Jetzt war die ältere Lehre von den salzsauren Verbindungen nicht mehr zu halten, und auch Berzelius bekannte sich nun zu der chloristischen Theorie. Einen Beweis, daß die letztere die richtige sei, glaubte er jetzt auch in L. Gmelin's Entdeckung (1822) des Ferridcyankaliums (rothen Cyaneisenkaliums) zu sehen; da das Eisenoxyd seinen Salzen eine rothe Farbe mittheilt, so hatte er umgekehrt die Farbe des Eisenchlorids als einen Beweis angesehen, auch in ihm sei Eisenoxyd (mit hypothetisch wasserfreier Salzsäure) enthalten; jetzt war aber ein rothes Salz dargestellt, welches zwar im Wasser aufgelöst als blausaures Eisenoxydkali betrachtet

werden konnte, aber auch im trocknen Zuſtande, und bei nachweisbarer Abweſenheit alles Sauerſtoffs aus ſeiner Miſchung, ſeine rothe Farbe noch beibehielt. Allgemeine erkennung der ciſtiſchen T

Den Einfluß hervorzuheben, welchen die Annahme der chloriſtiſchen Lehre auf den theoretiſchen Theil der Chemie ausgeübt hat, bot ſich mehrmals bereits in dem Vorhergehenden, namentlich S. 19 ff. und 81 ff. dieſes Theils, Anlaß. Doch ging dieſer Einfluß nicht unmittelbar ſo weit, als man nach den Erklärungen der beharrlichſten Anhänger der antichloriſtiſchen Lehre erwarten ſollte, welche überzeugt geweſen waren, die Reform der Anſicht über die Conſtitution einiger Salze müſſe ſich über alle Salze, als unbedingt analoge Subſtanzen, erſtrecken (vgl. Berzelius' Anſicht von 1815, oben Seite 359). Man ließ die neue Theorie gelten für die Chlor-, Jod-, Fluor-, Brom- und Cyanſalze, und nahm in ihnen als nähere Beſtandtheile einen ſalzbildenden Körper und ein Metall an; man behielt die ältere Theorie für die, den vorhergehenden ſo ganz analogen, ſalpeterſauren, ſchwefelſauren u. a. Salze bei, und betrachtete als ihre Beſtandtheile eine Sauerſtofffäure und ein Oxyd. Man nahm eine Reform in der Theorie der Salze nur in Bezug auf diejenigen vor, wo es unabweisbare Thatſachen erheiſchten, während früher die Anſicht ausgeſprochen worden war, dieſe Reform, werde ſie als nothwendig für einige Salze anerkannt, müſſe ſich dann auf alle erſtrecken. Es wurde ſchon oben angegeben (vgl. Seite 19 ff. und 81 ff. dieſes Theils), wie man ſpäter dieſe reformirende Anſicht auch auf andere Salze auszudehnen verſuchte. — Es iſt hier der Ort, noch darauf aufmerkſam zu machen, wie bei entgegengeſetzten Anſichten oft ſich eine Vermittlung darbietet in der conſequenten weitern Entwicklung der einen Anſicht, ohne daß jedoch einer ſolchen Vermittlung Anerkennung zu Theil wird. Die letzten Anhänger der ältern Theorie über die ſalzſauren Verbindungen vertheidigten die Anſicht, das ſalzſaure Gas ſei dem Salpeterſäure- oder Schwefelſäurehydrat vollkommen analog conſtituirt; Davy ſelbſt gab Anlaß zu einer Ausbildung ſeiner Theorie der Chlorſalze und analoger Körper, welche nachher durch Dulong ausgeführt, durch Liebig in neuerer Zeit vertheidigt wurde, zu der Anſicht, nur das Schwefelſäure- und das Salpeterſäurehydrat ſeien eigentlich Säuren, nicht die waſſerfreie Schwefelſäure oder die hypothetiſche trockne Salpeterſäure (vgl. oben, S. 19 ff.); dieſe Anſicht, die Theorie der Waſſerſtofffäuren, iſt nichts Anderes als die Behauptung, das Salpeterſäure- oder Schwefelſäurehydrat habe eine ganz analoge Conſtitution, wie das ſalzſaure Gas. Die chloriſtiſche Theorie iſt alſo in ihrer Ausbildung — in derjenigen Ausbeh-

nung auf alle Salze, wie sie früher als nothwendig bevorstehend anerkannt worden war — zu einer merkwürdigen Uebereinstimmung mit den Behauptungen der letzten Vertreter der antichloristischen Theorie gekommen; aber sonderbarer Weise erkannten gerade Die nicht an, das Salpetersäurehydrat sei analog constituirt wie das salzsaure Gas, welche lange behauptet hatten, das salzsaure Gas sei analog constituirt wie das Salpetersäurehydrat.

rbindungen Chlors mit Sauerstoff.

Betrachten wir jetzt die Entdeckung der Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff.

Chlorsäure.

Die Chlorsäure scheint in der Verbindung mit Kali schon im 17. Jahrhundert dargestellt worden zu sein. Glauber versichert in seiner Schrift »Teutschlands Wohlfarth« (1656 — 1661), ihm seien die Mittel bekannt, Salzsäure in Salpetersäure zu verwandeln, und in seiner Continuatio miraculi mundi (1657) spricht er von einem mittelst Kochsalz bereiteten Salpeter. Wahrscheinlich war dies chlorsaures Kali, wie ja auch noch Winterl 1789 Salzsäure in Salpetersäure umgewandelt zu haben glaubte, als er salzsauren Kalk mit Braunstein in einer Retorte stark erhitzte, und in der etwas Kali enthaltenden Vorlage wahren Salpeter zu erhalten vermeinte.

Bei der Entdeckung des Chlors, 1774, untersuchte Scheele auch seine Einwirkung auf Alkali; leider aber wandte er zu geringe Quantitäten an (er tauchte eine Glasröhre mit einem Tropfen Alkali in ein mit Chlor gefülltes Gefäß), als daß er ein richtiges Resultat hätte finden können. Fixes Laugensalz, sagt er, wird in diesem Gase zu Kochsalz, welches auf Kohlen abknistert, aber nicht verpufft. Bestimmter, aber ebenso irrig, sprach sich Bergman 1778 dahin aus, daß die dephlogistisirte Salzsäure mit den Alkalien und Erden dieselben Salze bilde, wie die gemeine Salzsäure, indem sie wahrscheinlich in den Basen Phlogiston vorfinde, durch dessen Aufnahme sie zu der letztern Säure werde. Richtiger äußerte Higgins in seinen Experiments and observations relating to acetous acid etc. (1786), bei der Einwirkung des Chlors auf Alkali bilde sich eine Art Salpeter, aber zu dieser Zeit hatten bereits Berthollet's genauere und umfassendere Untersuchungen über diesen Gegenstand begonnen.

Berthollet untersuchte bereits 1785 die Einwirkung des Chlors auf alkalische Substanzen; 1786 entdeckte er das chlorsaure Kali und untersuchte es dann bis 1788. Er erkannte es als eine Verbindung einer Säure, welche mehr Sauerstoff enthält, als das Chlor; er unterschied diese Säure

als acide muriatique suroxigéné von dem Chlor als acide muriatique oxigéné. Doch herrſchte in der erſten Zeit nach der Entdeckung der chlorſauren Salze viel Unſicherheit in ihrer Benennung; einige Chemiker hielten ſie für direct aus dem Alkali mit dem Chlor gebildet, und nannten ſie oxydirt ſalzſaure Salze, muriates oxigénés, andere bezeichneten ſie richtiger als überoxydirt oder hyperoxygenirt ſalzſaure Salze, muriates suroxigénés, ſo daß dieſe beiden Benennungen um 1790 oft daſſelbe bedeuten. Noch gegen 1800 hießen in Deutſchland die chlorſauren Salze oft oxydirt ſalzſaure, indem man damals unter Salzſäure oft das Chlor verſtand, und die eigentliche Salzſäure als ſalzige Säure unterſchied (vgl. Seite 354). Chlorſäure.

Berthollet erkannte, daß ſich bei der Bildung eines chlorſauren Salzes durch Einwirkung von Chlor auf Alkali auch ſalzſaures Salz bildet; nach ſeiner Meinung wirft ſich hierbei der Sauerſtoff von einem Theile oxydirter Salzſäure (Chlor) auf den andern, ſo daß überoxydirte Salzſäure und gewöhnliche Salzſäure entſtehen. Er erhielt die Säure nicht im iſolirten Zuſtande, ebenſo wenig Chenevix, welcher die chlorſauren Salze 1802 unterſuchte; in Verbindung mit Waſſer ſtellte die Chlorſäure zuerſt Gay-Luſſac 1814 dar.

Berthollet hatte bereits wahrgenommen, daß das chlorſaure Kali durch Erhitzen unter Entwicklung von Sauerſtoff zu ſalzſaurem Kali (Chlorkalium) wird. Die Exploſion und Lichtentwicklung, welche dieſes Salz mit Vitriolöl zeigt, entdeckte B. Pelletier 1789. Berthollet wollte es ſtatt des Salpeters zur Schießpulverbereitung anwenden, welchen Verſuch er aber nach dem Auffliegen der Pulvermühle zu Eſſonne, wo ſolches Pulver im Großen verfertigt werden ſollte, aufgab. — Das chlorſaure Ammoniak ſtellte zuerſt van Mons dar (1796), und beobachtete, daß es ſich leicht mit Detonation zerſetzt.

Chenevix bemerkte zuerſt (1802), daß bei der Einwirkung der Unterchlorſäu
Schwefelſäure auf chlorſaures Kali ſich ein Gas von lebhafterer gelber Farbe, als die des Chlors iſt, entwickelt. Er hielt dieſes Gas für die Chlorſäure ſelbſt, welche indeß bei ihrer Ausſcheidung jedesmal zum Theil zerſetzt werde, und deßhalb mit Chlor vermiſcht ſei. Graf Friedrich von Stadion in Wien und H. Davy entdeckten 1815, unabhängig von einander, daß das ſich hier bildende Gas eine eigenthümliche Oxydationsſtufe des Chlors ſei; nach dem Erſtern ſollte ſich ihr Sauerſtoffgehalt zu dem der Chlorſäure verhalten wie 3 zu 5, nach H. Davy wie 4 zu 5; die letztere Beſtimmung wurde ſpäter als die richtige erkannt. Stadion hatte dies

neue Gas als dreifach oxygenirte Chlorine bezeichnet; Davy gab ihm bei seiner ersten Beschreibung desselben keinen besondern Namen; es wurde nachher als Chloroxyd, chlorige Säure oder Unterchlorsäure unterschieden.

Unterchlorsäure. Daß bei der Entwicklung dieses Gases aus chlorsaurem Kali mit Schwefelsäure in dem Rückstande das Kalisalz einer besonderen Säure des Chlors bleibt, entdeckte Stadion 1815; er ermittelte richtig, daß der Sauerstoffgehalt in ihr zu dem der Chlorsäure, auf dieselbe Menge Chlor bezogen, sich verhält wie 7 zu 5. — Die Bildung des überchlorsauren Kali's bei dem Erhitzen des chlorsauren entdeckte Serullas 1831.

Euchlorine. Als die niedrigste Oxydationsstufe des Chlors betrachtete man während einiger Zeit das intensiv gelbe Gas, welches bei der Einwirkung der Salzsäure auf chlorsaures Kali entsteht. Dieses Gas war schon von Cruikshank und von Chenevix 1802 wahrgenommen, von dem Erstern aber für Chlor, von dem Letztern für eine Mischung von Chlor und Chlorsäure gehalten worden. Als eine eigenthümliche Verbindung des Chlors mit Sauerstoff betrachtete es zuerst H. Davy, welcher es 1811 untersuchte, als seine Zusammensetzung 2 Volume Chlor auf 1 Volum Sauerstoff fand und ihm den Namen Euchlorine (von εὖ und χλωρός, sehr gelb) gab. Später wurde es auch als Chloroxydul oder erstes Oxyd des Chlors bezeichnet. Nach der Entdeckung der Unterchlorsäure sprach H. Davy 1815 die Ansicht aus, daß die Euchlorine ein Gemenge von jenem Gas mit Chlor sein könne. Ihrer constanten Zusammensetzung wegen hielt sie Gay-Lussac jedoch 1818 für eine wirkliche Verbindung, aber Soubeiran zeigte 1831, daß sie nur ein Gemenge sei, und J. Davy sprach sich 1834 gleichfalls für diese Ansicht aus. Daß sie die richtige sei, wurde noch dadurch bestätigt, daß man das eigentliche Chloroxydul oder die unterchlorige Säure genauer kennen lernte.

Unterchlorige Verb. (Chloralkalien.) Berthollet hatte bereits bemerkt (1788), daß das Chlor sich mit wässerigen Alkalien zu Verbindungen vereinigen kann, in welchen die Eigenschaften des Chlors, namentlich seine bleichende Kraft, unverändert sind, und daß solche Verbindungen sich besonders bilden, wenn das Alkali in überwiegender Menge vorhanden ist. Schon früher (1785) hatte er ausgesprochen, das Chlor (die oxydirte Salzsäure) sei im strengen Sinne des Worts nicht als eine Säure zu betrachten. Er nahm an, in den sogenannten Chloralkalien sei die oxydirte Salzsäure nur durch schwache Affinität an die Basis und das vorhandene Wasser gebunden, ebenso in dem

lorkalk (deſſen Entdeckung als Hülfsmittel zum Bleichen durch Chlor r ſchon oben, Seite 351, gedachten). Bertholet betrachtete dieſe rbindungen als oxydirt ſalzſaure Salze, muriates oxygénés, machte er darauf aufmerkſam, daß dieſe Bezeichnung etwas Schwankendes habe lle ne doit être reçue qu'avec le vague qui se trouve dans la mbinaison elle même, erinnerte er noch 1803 in ſeiner Statique chy- ique), inſofern für dieſe Salze ſich kein beſtimmtes Neutraliſationsver- ltniß finden laſſe. Nachdem es anerkannt war, daß das Chlor als ein nfacher Körper zu betrachten ſei, ließen ſich jene Verbindungen nicht wohl s aus einem Element und einem Oxyd zuſammengeſetzt anſehen; Ber- lius hielt ſie deßhalb für Gemenge aus Chlormetallen und chloricht- uren Alkalien (Salzen einer Oxydationsſtufe des Chlors, die 3 Atome auerſtoff enthalte). Balard entdeckte ſpäter, 1834, daß ſie Gemenge on Chlormetallen mit unterchlorigſauren Salzen ſind, und ermittelte die igenſchaften und die Zuſammenſetzung der Säure in den letzteren.

Unterchlorige Säure (Chlor- alkalien.)

Ueber die anderen Verbindungen des Chlors iſt hier nur kurz zu be- chten, und nicht wohl kann für jede einzelne angegeben werden, wie ch die jetzigen Anſichten über ihre Conſtitution feſtgeſtellt haben, da zudem us den obigen Angaben über die frühere und jetzige Lehre, wie das Chlor t betrachten ſei, leicht auf die früheren Meinungen über die Beſtandtheile der Verbindung geſchloſſen werden kann.

Verbindungen des Chlors mit anderen Kör- pern.

Scheele gab 1774 von dem Chlor an, es verändere den Schwefel cht. Hagemann in Bremen zeigte 1782, daß eine Verbindung erfolge; r phlogiſtiſchen Theorie gemäß glaubte er, das Chlor (die dephlogiſtiſirte alzſäure) müſſe dem Schwefel ſein Phlogiſton entziehen, und er erwar- te, daß das entſtandene Product eine Miſchung von Schwefelſäure und alzſäure ſei, allein er fand, daß es »eine wahre Schwefelauflöſung in phlogiſtiſirter Salzſäure« war. Irrig gab Guyton de Morveau 86 an, es entſtehe bei der Einwirkung des Chlors auf Schwefel wirk- h gemeine Salzſäure. Hagemann's Wahrnehmung blieb unbeachtet, ıd die Aufmerkſamkeit der Chemiker wurde auf dieſen Gegenſtand erſt ieder durch Thomſon hingezogen, welcher (1804) das Schwefelchlorür ieder darſtellte, ſeine Beſtandtheile aber ſehr unrichtig angab. Durch die erſuche von H. Davy und Bucholz wurden 1810 die zwei verſchie- nen Verbindungen des Chlors mit Schwefel zuerſt unterſchieden.

Chlorſchwefel.

Phosphorchlorür

Das Phosphorchlorür entdeckten Gay-Lussac und Thenard 1808, Chlorid
das Phosphorchlorid H. Davy 1810; die Verbindung des Chlors mit Selen Berzelius 1817.

Chlorstickstoff

Den Chlorstickstoff entdeckte Dulong 1812 (vergl. Seite 21), des Chlorboron
Chlorboron Berzelius 1824.

Die Verbindungen, welche nur Chlor und Kohlenstoff enthalten, sind erst in neuerer Zeit entdeckt worden; früher schon kannte man solche, wo neben diesen Bestandtheilen Wasserstoff oder Sauerstoff vorhanden ist. Die Verbindung des Chlors mit dem ölbildenden Gase (Oel des ölerzeugenden
Oelchlorür. Gases, Elaylchlorür) wurde durch Deiman, Paets van Troostwyk, Bondt und Lauwerenburgh 1795 entdeckt, weßhalb sie auch nachher noch manchmal als Oel der holländischen Chemiker, liqueur des Hollandois, bezeichnet wurde (vergl. Seite 299). Zunächst wurde sie wieder un-
Kohlenoxyd. tersucht durch Robiquet und Colin 1816. — Das Chlorkohlenoxyd entdeckte J. Davy 1811 bei Gelegenheit der oben erwähnten Behauptung Murray's, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Chlor bilden in ihrer Einwirkung auf einander bei Sonnenlicht Kohlensäure (vergl. Seite 358). J. Davy zeigte, daß der von Murray angegebene Erfolg (Bildung eines Gases, das sich mit Ammoniakgas zu einem festen Körper verdichtet, welcher mit Salpeter- oder Schwefelsäure Kohlensäure entwickelt) auch ohne das Beisein von Wasserstoff eintritt, daß aber hier keine Kohlensäure gebildet wird, sondern eine gasförmige Verbindung von Kohlenoxyd mit Chlor, welche J. Davy Phosgen nannte (φῶς, Licht, γεννάω, hervorbringen); er zeigte weiter, daß die Zersetzung dieses Gases und die des Wassers, wenn jenes mit Ammoniak vereinigt und durch wässerige starke Säuren zerlegt wird, das Auftreten von Kohlensäure hervorbringen, daß aber in jener Ammoniakverbindung keine Kohlensäure enthalten ist, da Essigsäure aus ihr keine Kohlensäure austreibt.

Kohlenstoff Robiquet und Colin hatten bereits wahrgenommen, daß das Oel des ölbildenden Gases bei Berührung mit Chlorgas von diesem noch mehr aufnimmt, ohne indeß die Entstehung von Chlorkohlenstoff als Endresultat dieser Einwirkung zu erkennen. Faraday entdeckte 1821 die Darstellung verschiedener Verbindungen von Chlor mit Kohlenstoff, und ermittelte ihre Eigenschaften und ihre Zusammensetzung.

Die mit bekannten älteren Nachrichten, welche man auf den Fluorgehalt beziehen kann, werden nicht unsicher dadurch, daß man lange dieses

Flußſpath.

Mineral mit anderen verwechſelt zu haben ſcheint. Baſilius Valentinus gegen das Ende des 15. Jahrhunderts ſpricht von farbigen Mineralien, welche er Flüſſe nennt und als Steine anſieht, deren Farbe von einem Metallgehalt herrühre; er betrachtet ſie ſomit als ein Mittelding zwiſchen (kein Metall enthaltenden) Steinen und Markaſiten (Kieſen, metallhaltigen Mineralien). Zu ſolchen Flüſſen ſcheint er namentlich die verſchiedenen Varietäten des Flußſpaths gerechnet zu haben; er ſagt im 1. Buch ſeines letzten Teſtaments: »Man findet feine grüne, blaue, weiße, braune Flüſſe, wie die flores Metallorum geweſen ſein, die denn aus denen corporibus gezogen ſein. Sie mögten für Edelgeſtein vertuſchet werden, aber ſie ſind zu weich, und verzehren ſich hierbei. — — Alſo ſind die Flüſſe ein Mittel zwiſchen den Steinen und Markaſiten.« Deutlicher über den Flußſpath ſpricht um die Mitte des 16. Jahrhunderts Agricola in ſeiner Schrift: Bermannus sive de re metallica dialogus. Der Inhalt dieſer Schrift iſt in die Form eines Geſpräches zwiſchen Bermannus, einem unterrichteten Berg- und Hüttenmanne, und zwei gelehrten Aerzten, Nicolaus Ancon und Johannes Naevius, eingekleidet. Ueber eine gewiſſe Steinart (Flußſpath) unterrichtet nun Bermannus: Lapides sunt gemmarum similes, sed minus duri; fluores, liceat mihi verbum e verbo exprimere, nostri metallici appellant, nec, meo judicio, inepte; siquidem ignis calore, ut glacies solis liquescunt et fluunt. Varii autem et jucundi colores eis insident. Er lehrt nun, wie man den rothen Flußſpath vom Karfunkel unterſcheidet, und fährt fort: Aliud genus videte, colore purpureo dilutiore. — — Tertium genus, ut hic cernitis, colore est candido. Quartum lutei coloris est, quintum cineracei, sextum subnigri; quinetiam quibusdam violaceus color est, aliquibus viridis, aliis flavus. Dum metalla excoquuntur, adhiberi solent; reddunt enim materiam in igne non multo fluidiorem. Alſo wurde damals ſchon der Flußſpath als Zuſchlag bei dem Schmelzen der Erze angewandt. In gleicher Beziehung erwähnt deſſelben Libavius in ſeiner Alchymia (1595); fluor mineralis bedeutet bei ihm meiſt den Flußſpath.

Der Eigenſchaft des Flußſpaths, durch Erwärmung noch vor dem Erglühen leuchtend zu werden, wird zuerſt erwähnt in einer Abhandlung von J. F. Elsholz über die verſchiedenen Arten Phosphor, in den Ephemeriden der Geſellſchaft deutſcher Naturforſcher 1677. Er ſpricht hier

nämlich auch von einem ſmaragdfarbigen Phosphor (grünem Flußſpath), welcher leuchte, wenn man kleine Stückchen davon auf einem Blech erhitze. Leibnitz ſagt in der Geſchichte der Entdeckung des Phosphors, welche er 1710 in den Schriften der Berliner Akademie gab, dieſe Eigenſchaft des Flußſpaths habe er ſchon vor längerer Zeit beachtet; er nannte dieſes Mineral deßhalb auch Thermophosphorus.

Flußſäure. Die erſten Verſuche, welche in weiterer Ausbildung eine eigenthümliche Säure des Flußſpaths hätten anzeigen können, ſind Beobachtungen, daß dieſes Mineral, mit ſtarken Säuren gemiſcht, auf Glas ätzend wirkt. Schon 1670 ſoll ein nürnbergiſcher Künſtler, Heinrich Schwanhardt, mittelſt Flußſpath Zeichnungen erhaben auf Glas geätzt haben, und ein gewiſſer Matthäus Pauli wußte ſchon 1725 aus rauchender Salpeterſäure und Flußſpath ein Aetzwaſſer auf Glas zu bereiten.

Eine chemiſche Unterſuchung des Flußſpaths verſuchte indeß erſt Marggraf (Schriften der Berliner Akademie, 1768). Er deſtillirte Flußſpath mit Vitriolöl in einer gläſernen Retorte, und ſah in dem Waſſer der Vorlage eine Erde zum Vorſchein kommen. Er ſchloß, die Schwefelſäure ſcheide aus dem Flußſpath eine flüchtige Erde ab. Scheele wiederholte 1771 dieſen Verſuch und beurtheilte den Erfolg dahin, die Schwefelſäure entwickle aus dem Flußſpath eine eigenthümliche Säure, welche in dieſem Mineral an Kalk gebunden geweſen ſei; die neue Säure habe aber die Eigenſchaft, mit dem Waſſer Kieſelerde zu bilden. Dieſe Säure glaubte Prieſtley 1775 im reinen Zuſtande dargeſtellt zu haben, als er das aus Flußſpath und Schwefelſäure in einer Glasretorte ſich entwickelnde Gas über Queckſilber auffing; er machte darauf aufmerkſam, wie bei dieſer Operation das Glas der Retorte ganz zerfreſſen wird, ohne jedoch zu vermuthen, daß ein Beſtandtheil des Glaſes in die Zuſammenſetzung der entſtehenden Luftart eingehen könne. Daß die Kieſelerde, welche bei der Berührung dieſes Gaſes mit Waſſer zum Vorſchein kommt, nicht neu zuſammengeſetzt, ſondern nur aus ihrer Auflöſung in Flußſpathſäure ausgeſchieden werde, und eigentlich aus den angewandten Glasgefäßen ſtamme, vermuthete zuerſt der Botaniker Ehrhart zu Hannover 1778 in einem Briefe an Scheele. Zu gleicher Zeit erhielt dieſer Letztere von J. C. F. Meyer in Stettin die Nachricht, daß die Reſultate mit der Flußſäure alle anders ausfallen, wenn man ſtatt gläſerner Gefäße bleierne

nehme. Scheele nahm darauf hin die Verſuche noch einmal vor, und Flußſäure
fand es 1781 beſtätigt, daß die aus Flußſpath mit Schwefelſäure ſich entwickelnde Säure mit Waſſer keine Kieſelerde bildet, wenn bei der Bereitung die Flußſäure nirgends mit kieſelhaltigen Subſtanzen in Berührung kam. — Unabhängig von dieſen Unterſuchungen gelangte Wiegleb 1781 zu demſelben Reſultate, indem er den Gewichtsverluſt, den die Glasretorte bei der Bereitung von Flußſäure erleidet, mit dem Gewichte der in der Vorlage ſich ausſcheidenden Kieſelerde verglich.

Die meiſten Chemiker erkannten jetzt an, daß die Säure des Flußſpaths die Kieſelerde des Glaſes auflöſen könne und ſie bei der Berührung mit Waſſer wieder fallen laſſe. Nur Achard vertheidigte noch 1785 die Marggraf'ſche Anſicht, der Flußſpath enthalte eine flüchtige Erde; ihn widerlegte Scheele 1786 (welcher hier auch die Beobachtung publicirte, daß kohlenſaures Alkali den Flußſpath beim Schmelzen zerſetzt). Dagegen waren viele Chemiker ſchon länger der Meinung, die Säure des Flußſpaths ſei keine eigenthümliche, ſondern nur eine ſchon länger bekannte, durch Beimiſchungen verlarvte Säure. So hatte Sage 1772 behauptet, ſie ſei eine Art Phosphorſäure, wobei er auf das Phosphoreſciren des erhitzten Flußſpaths hinwies; ein anderer Chemiker unter dem pſeudonymen Namen Boulanger (es ſoll d'Arcet geweſen ſein) hielt ſie 1778 für eine Art Salzſäure; Prieſtley und Monnet 1777 für Vitriolſäure, welche durch gewiſſe Beſtandtheile des Flußſpaths zu einer Luftart verändert werde, die dann mit Waſſer Kieſelerde bilde. Gegen Boulanger und Monnet vertheidigte Scheele 1780 die Eigenthümlichkeit der Flußſäure, die auch bald anerkannt wurde.

Es fehlte indeß noch viel, daß man die Flußſäure in reinerer Geſtalt unterſuchen konnte. Im Anfang hielt man das Fluorkieſelgas dafür (Prieſtley z. B. nannte dieſes fluor acid air); noch 1781 betrachteten Viele als eine Auflöſung der Säure in Waſſer die Flüſſigkeit, welche man von der Kieſelerde abfiltrirte, wenn das vorhergehende Gas mit Waſſer zerſetzt worden war (die Kieſelfluorwaſſerſtoffſäure). Daß auch dieſe Flüſſigkeit noch Kieſelerde enthalte, bemerkten zwar ſchon Prieſtley und Scheele, und Letzterer erkannte richtig den Niederſchlag, welchen ſie mit Kali giebt, als eine Art Tripelverbindung, worin Flußſäure, Kieſelerde und Kali enthalten ſeien. Selten nur wurde die Flußſäure ganz frei von Kieſelerde dargeſtellt; Scheele wollte dies mittelſt einer zinnenen Retorte und einer inwendig mit Wachs

Flußſäure. überzogenen gläſernen Vorlage erreichen; G. Wenzel wandte dazu 1783 bleierne Gefäße, Scopoli 1784 ſilberne, inwendig vergoldete an.

Die Flußſäure wurde übrigens von den erſten Antiphlogiſtikern der Analogie nach als ſauerſtoffhaltig angeſehen. Dieſe Anſicht änderte ſich ab in Folge der neuen Betrachtungen, welche über die Chlorverbindungen aufgeſtellt wurden. — Gay-Luſſac und Thénard machten im Anfang des Jahres 1809 Verſuche bekannt, die Flußſäure zu zerſetzen; um ſich dieſe Subſtanz zuvörderſt rein zu verſchaffen, wollten ſie ſie aus dem Flußſpath mittelſt Boraxſäure in der Hitze abſcheiden, und ſie entdeckten ſo das Fluorborongas; durch Behandlung des Flußſpaths mit Vitriolöl ſtellten ſie zuerſt die möglichſt waſſerfreie Flußſäure dar. Die Reſultate ihrer Zerſetzungsverſuche mittelſt Kalium konnten damals noch nicht gehörig erklärt werden, da man das Fluorkieſelgas noch für flußſaures Gas, welches nur Kieſelerde aufgelöst enthalte, hielt. Dieſe Zerſetzungsverſuche erörterten Gay-Luſſac und Thénard noch mehrmals, in den Memoiren der Société d'Arçueil 1809, und in ihren Recherches physico-chymiques 1811. Auch H. Davy hatte ſchon zu Ende des Jahres 1808 Verſuche über die Zerſetzung der Flußſäure angeſtellt, die jedoch gleichfalls zu keinem beſtimmten Ergebniß führten; auch er hatte bei der Erhitzung des Flußſpaths mit Boraxſäure die Bildung des Fluorborons (ſeiner damaligen Ausdrucksweiſe nach boraxſäurehaltiger Flußſäure) wahrgenommen.

Weder aus Gay-Luſſac's und Thénard's, noch aus H. Davy's Verſuchen war mit Sicherheit hervorgegangen, was man als das Radical der Flußſäure anzuſehen habe. Als Waſſerſtoffſäure, der Salzſäure analog, betrachtete ſie zuerſt Ampère, einer der erſten Anhänger von Davy's chloriſtiſcher Theorie in Frankreich, bald nach der Aufſtellung der letztern, noch 1810. Ampère theilte ſeine Anſicht an H. Davy mit, der ſie billigte, und 1813 durch mehrere Verſuche unterſtützte; es wurde ſeitdem die Exiſtenz eines dem Chlor ähnlichen Elements, des Fluors, angenommen. Oeffentlich ſprach ſich Ampère darüber erſt 1816 aus, wo er in einem Verſuche einer naturgemäßen Claſſification das Fluor neben das Chlor und das Jod ſtellte. Die Discuſſion, ob die Flußſäure als Sauerſtoff- oder Waſſerſtoffſäure zu betrachten ſei, fällt nun ganz mit der über die Conſtitution der Salzſäure zuſammen, über welche ſoeben ausführlicher berichtet worden iſt. — Ampère verwarf übrigens den Namen Fluor als zu ſchwer ausſprechbar und zu Mißverſtändniſſen Anlaß gebend.

indem die Bezeichnung Fluorsäure nach der ältern (antichloristischen) Ansicht eine der Salzsäure entsprechende Wasserstoffsäure, nach der neuern (chloristischen) eine der Chlorsäure entsprechende Sauerstoffsäure bedeuten müsse; er schlug statt Fluor die Bezeichnung Phtor vor (von φθόριος, zerstörend), welche jedoch nur sehr Wenige angenommen haben. Flußsäure.

Das Fluorboron und Fluorkieselgas war indeß durch J. Davy 1812 genauer bearbeitet worden, und Berzelius erweiterte die Kenntniß der Fluorverbindungen noch beträchtlich durch eine 1823 publicirte Untersuchung.

Morechini entdeckte 1803 das Vorkommen des Fluors in fossilem Elfenbein, und nachher im Schmelz der Zähne; Berzelius wies es dann in den Knochen nach. — Die Anwendung der Flußsäure zur Mineralanalyse lehrte Berzelius 1823.

Ueber die Arbeiten, welche das Jod und das Brom kennen lehrten, ist hier nur kurz zu berichten. — Das Jod wurde den Chemikern gegen das Ende des Jahres 1813 allgemeiner bekannt, ob es gleich schon früher entdeckt worden war. Courtois, ein Salpetersieder zu Paris, hatte diesen Körper 1811 in der Soda gefunden, welche aus der Asche von Strandgewächsen bereitet war, und er hatte ausgemittelt, daß der neue Körper mit Ammoniak behandelt ein detonirendes Pulver gebe. Er machte seine Entdeckung an Clément und Désormes bekannt, welche die neue Substanz 1813 untersuchten. Clément gab die erste öffentliche Nachricht über das Jod in einer Sitzung des französischen Nationalinstituts im November 1813; er machte H. Davy damit bekannt, als dieser 1813 nach Paris kam; und als ihn andere Geschäfte von der Untersuchung des Jods abzogen, veranlaßte er Gay-Lussac, sie vollständiger auszuführen. — Die fragliche Substanz selbst wurde von Anfang an, wo über sie Mittheilungen gemacht wurden, als Jod bezeichnet; diesen Namen gab ihr Gay-Lussac wegen der violetten Farbe ihres Dampfes (ἰωειδής, veilchenfarbig); H. Davy gebrauchte die Bezeichnung violaceous gas. Den Namen Jod veränderten die Engländer nachher in Jodine, um ihn mit Chlorine übereinstimmend zu machen. Jod.

In der ersten Mittheilung von Clément über seine und Désormes' gemeinschaftlichen Versuche wurde die Existenz der Jodwasserstoffsäure und der Verbindungen des Jods mit Phosphor und Schwefel an-

Jod. gezeigt. Gay-Luſſac theilte die erſten Reſultate ſeiner Unterſuchungen Anfangs December 1813 dem Nationalinſtitute mit, wo er feſtſtellte, daß das Jod eine dem Chlor analoge Subſtanz ſei, und er ſprach damals die Anſicht aus, beide ſeien als einfache Körper zu betrachten; eine durch ihre Vollſtändigkeit ausgezeichnete Unterſuchung publicirte er 1814. Zu gleicher Zeit mit Gay-Luſſac (gegen das Ende von 1813) ſtellte auch H. Davy über dieſen Gegenſtand Verſuche an, und kam dem Erſtern zuvor in der Bekanntmachung, daß ſich das Jod indirect mit Sauerſtoff verbinden laſſe, daß es nämlich mit Kalilöſung Jodkalium und jodſaures Kali gebe. Die Säure des letztern Salzes ſuchte Gay-Luſſac 1813 zu iſoliren durch Zerſetzung des jodſauren Baryts mit Schwefelſäure; H. Davy glaubte 1815, man könne ſie rein erhalten nur durch Oxydation des Jods mittelſt Euchlorine. — Die Ueberjodſäure entdeckten Magnus und Ammermüller 1833.

Die Reaction des Jods auf Stärkmehl beobachteten zuerſt Colin und Gaultier de Claubry im Anfange des Jahres 1814; als das beſte Reagens auf Jod empfahl das Stärkemehl Stromeyer zu Ende deſſelben Jahres. In dem Meerwaſſer ſuchte Tennant 1813 das Jod vergebens, ebenſo mehrere andere Chemiker nach ihm. Daß es in dem Waſſer der Oſtſee enthalten ſei, machte der Apotheker Krüger in Roſtock 1821 wahrſcheinlich, und Pfaff bewies es 1825; in dem letztern Jahre fand es auch Balard in dem Waſſer des mittelländiſchen Meeres. — Fuchs entdeckte das Jod 1823 im Steinſalze von Hall in Tyrol; im Mineralwaſſer fand es zuerſt Angelini, Apotheker zu Voghera in Piemont, in einer Heilquelle ſeines Wohnortes 1822. Vauquelin wies ſein natürliches Vorkommen in Verbindung mit Metallen 1825 nach, bei der Analyſe mexicaniſcher Silbererze.

Brom. Hinſichtlich des Broms iſt hier nur zu erwähnen, daß es Balard 1826 in der Mutterlauge des Meerwaſſers entdeckte. Er gab dafür zuerſt die Bezeichnung Muride, die er aber bald mit der Brom vertauſchte; letztere ſtammt von βρῶμος (der Geſtank). Balard gab ſogleich eine ausgedehnte Unterſuchung des neuen Körpers, von welchem er nachwies, daß er dem Jod und Chlor vollkommen analog ſei. Die Verbindungen deſſelben unterſuchten außer Balard hauptſächlich Serullas ſeit 1827, und Löwig ſeit 1829.

Geſchichte der Chemie.

Vierter Theil.

Justus Liebig

Geſchichte der Chemie.

Von

Dr. Hermann Kopp,
außerordentlichem Profeſſor der Phyſik und Chemie an der Univerſität Gießen.

Vierter Theil.

Mit dem Bildniſſe Liebig's.

Braunſchweig,
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.

1847.

Vorwort zum vierten Theile.

Ich lege hier dem wiſſenſchaftlichen Publikum den Schluß einer Arbeit vor, welche mich während einer Reihe von Jahren beſchäftigt hat. Ich habe meine ſeit längerer Zeit geſammelten Vorarbeiten dem Plane gemäß zu vervollſtändigen und zuſammenzuſtellen geſucht, den ich in der Vorrede zu dem I. Theile vor drei Jahren darlegte. Mit welchen Mängeln meine Ausführung dieſes Plans behaftet iſt, ſehe ich deutlich genug ein, und je länger ich an dieſer Geſchichte beſchäftigt war, um ſo competenter glaube ich geworden zu ſein, meine Arbeit zu beurtheilen, und um ſo unvollkommener erſcheint ſie mir.

Ich habe bereits am angeführten Orte ausgeſprochen, daß ich bei der Abfaſſung dieſer Geſchichte mich nicht ausſchließlich auf die Quellen ſtützen konnte, ſondern alle anderen Hülfsmittel, die mir zu Gebote ſtanden, mit benutzen mußte. Die Angaben, welche ich den letzteren entlehnte, habe ich geprüft, ſo weit es die mir zugänglichen litterariſchen Hülfsmittel erlaubten. Sowohl in dieſer Beziehung, was die Benutzung ſchon früher gemachter hiſtoriſcher Angaben betrifft, als in Rückſicht auf meine ſelbſtſtändigen Unterſuchungen und die große Zahl von hiſtoriſchen Thatſachen, die ſich mir daraus neu ergaben, glaube ich den Vorwurf nicht fürchten zu dürfen, eine lediglich compilatoriſche Arbeit geliefert zu haben

Es war mir nicht vergönnt, eine so große Zahl von chemischen Schriften einsehen und durchgehen zu können, wie sie z. B. ein früherer Geschichtschreiber der Chemie, J. F. Gmelin in seinem klassischen Werke, anführt. Ich glaube dafür etwas geleistet zu haben, was keiner der Früheren, die sich mit diesem Gegenstande beschäftigten, in gleichem Grade gesucht hat: genaueres Eindringen in die Ansichten der vorzüglichsten Repräsentanten der verschiedenen Zeitalter. Es ist dieses eine Arbeit, die nicht weniger mühsam ist, als das Durchblättern sehr vieler Schriften, aber ich halte sie für nutzbringender, da ein tiefer eingreifendes Studium weniger ausgezeichneten Chemiker einer bestimmten Zeit mehr Aufschluß über den Stand der Wissenschaft zu derselben giebt, als das mehr oberflächliche Durchgehen vieler Schriften aus jener Zeit. Es beruht auf dieser genaueren Bekanntschaft mit einzelnen ausgezeichneteren Repräsentanten der verschiedenen Zeitalter, daß einzelne Namen in dem Verlauf des Werkes so oft angeführt werden, und in dem Namenregister Reihen von Seitenzahlen, wo ihrer erwähnt wird, hinter sich stehen haben, nach deren Ausdehnung man nicht die Größe ihrer Verdienste, im Vergleich zu anderen weniger oft angeführten, unbedingt ermessen darf.

Daß hinsichtlich der Anordnung des Materials ein systematisches Princip, wie es in einem Lehrbuche wohl durchgeführt werden kann, nicht einzuhalten war, daß z. B. die Salze manchmal bei der Geschichte der Säure, manchmal bei der der Basis abgehandelt werden, und Aehnliches, bedarf wohl keiner Entschuldigung. Ich habe jeden einzelnen Gegenstand an dem Orte besprochen, wo er mir, aus dem historischen Gesichtspunkte betrachtet, hinzugehören schien, nicht aber da, wo er nach einer dem heutigen Standpunkte der Wissenschaft entsprechenden Classification hinzustellen wäre.

In Beziehung auf die Vollständigkeit der Geschichte der Chemie bleibt noch viel zu thun übrig. Von manchem Gegenstande, der in den

vorhergehenden Theilen schon Platz fand, könnte ich die Geschichte jetzt vollständiger darlegen; doch darf ich am Schlusse dieses Theils nur wenige Zusätze geben, da sich diese nicht wohl in den Zusammenhang der Darstellung einflechten lassen. — Die Besorgniß, durch vollständigere Anführung der Litteratur zu weitläufig zu werden, ließ mich besonders bei der Geschichte der neueren Zeit davon abstehen, namentlich was die Zeitschriftenlitteratur betrifft, die sich ohnehin in L. Gmelin's Handbuch, der unentbehrlichen und erschöpfendsten Geschichte der chemischen Leistungen und der Litteratur der neueren Zeit, vollständig findet. — Bei der Anführung älterer Schriften habe ich im Allgemeinen als Zeit ihres Erscheinens die der ersten Ausgabe genannt, wenn nicht Grund vorhanden war, das Jahr einer späteren Ausgabe bestimmter anzugeben. Kann man gleich sehr irren, wenn man die Kenntnisse Einzelner nach Ausgaben ihrer Schriften ermessen will, die erst nach dem Tode derselben von Anderen, dem veränderten Zustande der Wissenschaft gemäß, besorgt wurden, so kann doch andrerseits kein erheblicher Irrthum daraus hervorgehen, daß ich z. B. als Datum von N. Lemery's Cours de chymie im Allgemeinen 1675 setzte, während ich die Ausgabe von 1681 benutzte, als Datum von Libavius' Alchymia 1595, während ich die Ausgabe von 1606 gebrauchte, als Datum von Becher's Physica subterranea 1669 und von Stahl's Specimen Becherianum 1702, während ich den Abdruck dieser Schriften von 1738 vor mir hatte, u. a.

Am unvollständigsten mußte ich die Geschichte der organischen Verbindungen behandeln. Die heutige organische Chemie ist so neu, die Ansichten in derselben so entgegenstehend, daß eine vollständigere Darstellung aus dem historischen Gesichtspunkte mir nicht gelang; ist man doch schon bei der Nomenclatur oft gezwungen, den historischen Standpunkt wenigstens äußerlich zu verlassen, und als einer bestimmten Schule angehörig zu erscheinen. Es schien mir angemessen, von den organischen Verbindungen nur die hier abzuhandeln, in Be-

ziehung auf welche ſchon aus früherer Zeit Angaben vorliegen; die Geſchichte dieſer Verbindungen mußte ich dann aber auch bis in unſere Zeit verfolgen, um die Darſtellung nicht noch ungeſchloſſener und unvollſtändiger werden zu laſſen.

Bei allen Mängeln, welche dieſer Geſchichte der Chemie noch anhaften, ſcheint mir doch dadurch etwas gegeben zu ſein, was ſpätere hiſtoriſche Arbeiten vollkommner werden laſſen kann. Wenigſtens habe ich keine Mühe geſcheut, für die allgemeine Geſchichte der Chemie und für die Geſchichte der einzelnen dahin gehörigen Gegenſtände einen Grund zu legen, welcher geſtattet, daß jede einzelne hiſtoriſche Notiz, jeder noch ſo kleine Beitrag zur Geſchichte der Chemie etwas vorfindet, um ſich, berichtigend oder vervollſtändigend, anſchließen zu können.

Gießen, im Auguſt 1846.

Hermann Kopp.

Inhaltsübersicht des vierten Theils.

Geschichte der Alkalien, Erden und Metalle.

Seite

Geschichte der einzelnen Alkalien 3
Kali 3
Kohlensaures Kali 3
Kenntniße der Alten über seine Bereitung und Anwendung . . 3
Spätere Bereitungsmethoden und Ansichten 5
Benennungen und Vorkommen 8
Doppelt kohlensaures Kali 9
Kali 9
Kalium, Entdeckung 11
Ansichten über seine Constitution 14
(Kaliumhyperoxyd, wasserfreies Kali) 18
Chlorkalium 19
Schwefelsaures Kali 19
Schwefelkalium (Schwefelleber) 20
Natron 23
Kohlensaures Natron; früheste Kenntniß desselben 23
Ueber das nitrum der Alten 23
Verwechslung des Natrons mit dem Kali 28
Natron; Erkenntniß eines eigenthümlichen Alkalis im Kochsalz . . . 29
Benennungen des Natrons und des Kalis 35
Vorkommen des Natrons 36
Darstellung der Soda aus dem Kochsalz 37
Natrium 39
Doppelt kohlensaures Natron 39
Schwefelsaures Natron 40
Salpetersaures Natron 40
Lithion 41

Geschichte der einzelnen Erden 42

Barynterde 42
Schwerspath 42

Seite

Auffindung einer besonderen Erde im Schwerspath, Erkenntniß ihres Vorkommens und ihrer Eigenschaften; Benennung derselben . 43
Ueber die Constitution der Barylerde und ihre Reduction . . 45
Ueber die Verbindung der Barylerde mit Sauerstoff 46
Strontianerde 47
Kalkerde 47
Aetzkalk; Erkenntniß seiner Eigenschaften 47
Erkenntniß der Eigenschaften der Kalkerde 47
Kohlensaurer Kalk; Untersuchungen über den Unterschied des Kalkspaths und des Arragonits 49
Chlorcalcium 50
Salpetersaurer Kalk 50
Schwefelsaurer Kalk 51
Schwefelcalcium 52
Bittererde 52
Bekanntwerden des Bittersalzes 52
Bekanntwerden der magnesia alba 53
Erkenntniß der Bittererde als einer eigenthümlichen 54
Alaunerde 55
Alaun; Frühere Kenntnisse über denselben 56
Untersuchung der Erde in dem Alaun; Erkenntniß derselben als einer eigenthümlichen 59
Frühere Ansichten über die Entstehung der Alaunerde aus Kieselerde 61
Ansichten über den Alkaligehalt des Alauns 62
Pyrophor 64
Ultramarin 67
Zirkonerde, Yttererde, Beryllerde, Cererde, Thorerde . 67
Kieselerde 68
Verbindung derselben mit alkalischen Substanzen 72
(Färbung des Glases; Reaumur's Porcellan); Vasa murrhina 72
Aufschließen; Gelatiniren 73
Uebergang der Kieselerde in eine lösliche Modification . . . 73
Ansichten über ihre chemische Natur und Constitution . . . 73

Geschichte der einzelnen schweren Metalle 75
Titan 77
Tantal 77
Wolfram 77
Frühere Ansichten über Scheelit und Wolfram 77
Entdeckung des eigenthümlichen Metalls in ihnen 77
Molybdän 78
Frühere unbestimmte Bedeutung des Wortes Molybdän . . . 78
Entdeckung des Molybdänmetalls 78
Vanadin 79
Chrom 79
Uran 79
Mangan 80
Braunstein, Bekanntwerden und Benennung desselben 80
Ansichten über seine Zusammensetzung 80
Braunsteinmetall 81
Benennung desselben 81
Ueber die Wirkung des Braunsteins auf Glas 81
Ueber das Vorkommen des Mangans und die Trennung desselben vom Eisen 82
Schwefelsaures Manganoxydul 83
Oxyde des Mangans; mangansaures und übermangansaures Kali (mineralisches Chamäleon) 84

Seite

Arsenik 89
Erste Bekanntschaft mit den Schwefelverbindungen desselben und mit der arsenigen Säure 89
Ansichten über die chemische Natur des (weißen) Arseniks . . 91
Bekanntwerden des metallischen Arseniks 91
Vorkommen des Arseniks 93
Kennzeichen desselben (Wirkung desselben auf Kupfer) 94
Arsenigsaure Salze; Arsenikſäure und ihre Verbindungen . . . 95
Verbindungen des Arseniks mit Schwefel; Chlorarsenik; Arsenikwasserstoff; Cadet's arsenikalische Flüssigkeit 97
Benennungen der Arsenikverbindungen 98
Antimon 99
Schwefelantimon 100
Mineralkermes, Goldschwefel u. a. 102
Antimonmetall 104
Antimonoxyd 106
Antimonige Säure 107
Antimonsäure 108
Chlorantimon 108
Tellur 109
Wismuth 110
Erkenntniß desselben als eines besonderen Metalls 110
Wismuthoxyd; Wismuthsäure 112
Chlorwismuth; salpetersaures Wismuthoxyd 112
Zink 113
Frühere Kenntnisse und Ansichten über Galmei und Messing . . 113
Erkenntniß des Zinks als eines eigenthümlichen Metalls . . . 116
Löslichkeit des Zinks in Alkali 120
Genauere Unterscheidung des Galmei's 121
Zinkoxyd 121
Zinkvitriol 122
Schwefelzink; Chlorzink 123
Cadmium 124
Zinn 125
Erkenntniß des Zinns als eines eigenthümlichen Metalls; verschiedene Benennungen desselben 125
Verzinnen 128
Oxyde des Zinns 129
Schwefelzinn 130
Chlorzinn 130
Salpetersaures Zinn 131
Blei 131
Bleioxyd (Bleiglas, Bleiglasur) 131
Mennige 132
Braunes Bleioxyd 133
Schwefelblei 133
Nachweisung des Bleies; Weinverfälschung 133
Bleiweiß 135
Chlorblei; salpetersaures Bleioxyd 136
Leichtflüssiges Metall 137
Eisen 137
Reactionen und Vorkommen des Eisens 138
Ursachen der Kaltbruchigkeit und Rothbruchigkeit des Eisens . . 139
Stahl 140
Oxyde des Eisens; Eisensäure 143
Schwefeleisen; Eisenvitriol 146
Chloreisen; Eisensalmiak 149

Seite

Kobalt 150
Frühere Bedeutungen dieses Wortes 150
Färbung des Glases mit Kobalt; Zaffer 151
Erkenntniß des Kobalts als eines eigenthümlichen Metalls . . 153
Kobaltsäure 154
Sympathetische Dinte 155
Nickel 157
Frühere Bedeutung dieses Wortes 157
Erkenntniß des Nickels als eines eigenthümlichen Metalls . . . 157
Vorkommen des Nickels im Meteoreisen 159
Anwendung des Nickels; Argentan oder Neusilber 159
Kupfer 159
Färbung des Glases durch Kupfer 161
Fällung des Kupfers durch Eisen 163
Färbung des Ammoniaks durch Kupfer 164
Oxyde des Kupfers 165
Ueber die Chrysocolla der Alten 166
Schwefelkupfer und schwefelsaures Kupferoxyd; schwefelsaures und Kupferoxyd-Ammoniak 168
Chlorkupfer; salpetersaures Kupferoxyd; arsenigsaures Kupferoxyd . . 171
Quecksilber 172
Bekanntwerden desselben 172
Ansichten über das Quecksilber als ein Element 173
Angaben uber die Reinigung und Ansichten über die chemische Natur desselben 174
Angebliche künstliche Darstellung des Quecksilbers 177
Angebliche Fixirung des Quecksilbers; Gefrieren desselben . . . 179
Arzneiliche Anwendung der Quecksilberpräparate 179
Quecksilberoxyd 182
Quecksilberoxydul 183
Schwefelquecksilber 184
Schwefelsaures Quecksilberoxyd 188
Quecksilberchlorid 189
Quecksilberchlorür 192
Weißer Präcipitat; Alembrothsalz 194
Salpetersaures Quecksilber 195
Amalgame 195
Silber 198
Silbersalze, Reactionen derselben 199
Salpetersaures Silberoxyd 200
Schwefelsaures Silberoxyd 200
Chlorsilber 201
Reinigung der Salpetersäure durch Silber 201
Knallsilber 203
Ansichten über die Zusammensetzung des Rothgultigerzes 204
Gold 205
Scheidung von Gold und Silber 206
Vergoldung 208
Werthverhältniß zwischen Gold und Silber 208
Goldsolution; Reactionen derselben 208
Knallgold 210
Löslichkeit des Golds in Schwefelleber 216
Rubinglas und Goldpurpur 216
Oxyde des Golds 220
Platin 220
Erkenntniß des Platins als eines eigenthumlichen Metalls 221

Seite
Bearbeitung des Platins 225
Wirkung des Platins auf Wasserstoffgas, Weingeistdampf u. a. . . 226
Palladium 227
Rhodium 228
Iridium und Osmium 228

Beiträge zur Geschichte der organischen Chemie.

Ueber die Ausbildung der organischen Chemie im Allgemeinen 233
Einleitung 233
Unterscheidung der organischen und unorganischen Verbindungen 239
Bestimmung der Bestandtheile der organischen Substanzen 244
Aeltere Ansichten 244
Zerlegung der zusammengesetzteren organischen Körper in ihre näheren Bestandtheile 246
Ansichten der Phlogistiker über die Elementarconstitution der organischen Körper 247
Entdeckung der wahren Elementarbestandtheile der organischen Verbindungen 248
Quantitative Analyse der organischen Verbindungen 249
Lavoisier's Analysen (1784—1789) 249
Th. v. Saussure's Analysen (1807) 257
Berthollet's Analysen (1810) 258
Gay-Lussac's und Thénard's Analysen (1810) 258
Berzelius' Analysen (1814) 259
Th. v. Saussure's Analysen (1814) 260
Anwendung des Kupferoxyds zur Elementaranalyse 261
Benutzung der stöchiometrischen Gesetze zur Controle der Elementaranalyse 262
Ansichten über die rationelle Constitution der organischen Verbindungen 263

Weingeist und die verschiedenen Aetherarten 273
Weingeist; Bekanntwerden desselben 273
Reinigungsmethoden 274
Prüfung seiner Stärke 277
Benennungen desselben 278
Eigenschaften desselben 281
Ansichten über seine Constitution 282
Gährung; Kenntnisse der Alten darüber 285
Verwirrung des Begriffs Gährung bei den Alchemisten und Jatrochemikern 286
Raymund Lull's, Petrus Bonus', Basilius Valentinus' u. A. Ansichten 286
Libavius' Ansichten; Unterscheidung der Fermentation und der Digestion 288
Beachtung des bei der Gährung sich entwickelnden Gases; van Helmont's Ansichten 289
Mayow's Ansichten über die Mitwirkung der Luft bei der Gährung und Fäulniß 290
Unterscheidung der Fermentation und der Efflorescenz; Sylvius de le Boë's Ansichten 290
N. Lemery's Ansichten 291
Becher's Ansichten 292

Seite

Aufstellung der Ansicht, daß die Gährung durch eine Uebertragung der Bewegung hervorgebracht werde 293
Willis' Ansichten 293
Stahl's Ansichten 294
Boerhave's Ansichten 295
Wiegleb's Meinung, daß der Alkohol in den gährungsfähigen Körpern präexistire 296
Ansichten der Antiphlogistiker über die Gährung; Lavoisier's Erklärung derselben 296
Spätere Ansichten über die Gährung 298
Aether; Bekanntwerden seiner Darstellung mittelst Schwefelsäure . . . 299
Benennungen desselben 304
Darstellung desselben mittelst anderer Substanzen 305
Salpeteräther 306
Salzäther 309
Essigäther 310
Ameisenäther, Oxaläther und andere Aetherarten 311
Ansichten über die Entstehung und die Constitution der Aetherarten 312
Frühere Ansichten über die Constitution des Aethers 312
Frühere Ansichten über die Constitution der zusammengesetzten Aetherarten 312
Fr. Hoffmann's Theorie der Aetherbildung 313
Hellot's Theorie derselben 315
Macquer's Theorie derselben 315
Wiegleb's, Scheele's, Hermbstädt's, Göttling's, B. Pelletier's u. A. Ansichten darüber 316
Fourcroy's und Vauquelin's Theorie der Aetherbildung . 317
Sauſſure's Ansichten darüber 318
Spätere Ansichten über die rationelle Constitution der Aetherarten und des Alkohols 319
Weinöl 321
Aetherschwefelsäure 324
Aldehyd 326
Holzgeist 329

Organische Säuren 331
Einleitung 331
Essigsäure 332
Methoden sie reiner darzustellen 333
Entstehung bei der trockenen Destillation organischer Substanzen 334
Ansichten über ihre Bildung und Constitution 335
Essigsaures Kupferoxyd 339
Essigsaures Zinkoxyd und Eisenoxyd 340
Essigsaures Kali; essigsaures Ammoniak; essigsaures Natron . . 340
Essigsaures Bleioxyd 341
Aceton 342
Weinsteinsäure 347
Frühere Erfahrungen und Ansichten über den Weinstein . . . 347
Entdeckung der Weinsteinsäure 349
Neutrales weinsteinsaures Kali; tartarus boraxatus; weinsteinsaures Natron-Kali 350
Weinsteinsaures Antimonoxyd-Kali 351
Brenzweinsäure 352
Traubensäure 353
Oxalsäure 353
Frühere Erfahrungen und Ansichten über das Sauerkleesalz . . 353

Seite

Entdeckung der Oxalsäure 354
Ansichten über ihre Constitution 355
Zuckersäure 356
Schleimsäure; Brenzschleimsäure 356
Kampfersäure; Kampfer 357
Korksäure 358
Benzoesäure 359
Bernsteinsäure 361
Ameisensäure 362
Milchsäure 364
Citronensäure 365
Aepfelsäure 365
Gallussäure 366
Gerbesäure 368
Honigsteinsäure 368
Blausäure; Cyan 369
Entdeckung des Berlinerblaus 369
Frühere Ansichten über die Constitution desselben 370
Entdeckung des Blutlaugensalzes 372
Ansichten über das färbende Princip im Berlinerblau und im Blutlaugensalz 373
Entdeckung und Untersuchung der Blausäure 374
Entdeckung der Schwefelblausäure 377
Entdeckung des Cyans 378
Weitere Untersuchung des Cyans und seiner Verbindungen . . 378
(Harnsäure; Harnstoff) 380

tt, Oel und daraus erhaltene Verbindungen 382

Frühere Kenntnisse über die Fette 382
Verseifung und Pflasterbildung 382
Frühere Ansichten über die Constitution der Seife und des Fetts 384
Wahrnehmungen, daß das aus Seife abgeschiedene Fett andere Eigenschaften hat, als das unverseifte 384
Unterscheidung der verschiedenen Fettarten 385
Entdeckung des Glycerins 386
Chevreul's Untersuchungen über die Fette 387
Ueber einige Eigenschaften der Seife und des Oels 389
Einwirkung der salpetrigen Säure auf fettes Oel 389
Fettsäure 390
Flüchtige Oele 391
Darstellung (des Terpenthinöls, des flüchtigen Thieröls u. a.) . 391
Ansichten über den spiritus rector 394
Stearopten aus ätherischen Oelen 394
Künstlicher Kampfer und künstlicher Moschus 395
Entzündung der ätherischen Oele durch Säuren 395

rbstoffe 397

Früheste Kenntnisse darüber 397
Bereitung von Lackfarben und Anwendung von Beizen . . . 397
Theoretische Ansichten über das Färben 399
Indigo 400
Pikrinsalpetersäure 402

cker; Stärkmehl 403

Rohrzucker 403
Milchzucker 405

Seite
Traubenzucker 405
Schleimzucker 405
Stärkmehl 406
Alcaloide 407
Verbesserungen und Zusätze 412

Register.

Namenregister 417
Sachregister 434

Geſchichte

der

Alkalien, Erden und Metalle.

Geſchichte der einzelnen Alkalien.

In dem dritten Theile, Seite 23 bis 61, wurden bereits die wichtigſten Angaben darüber mitgetheilt, welche Anſichten über die fixen Alkalien im Allgemeinen den jetzigen vorausgingen. Nachzutragen iſt jetzt noch, wie ſich die Kenntniß jedes einzelnen fixen Alkali's und ſeiner wichtigſten Verbindungen, ſofern darüber nicht ſchon in dem Vorhergehenden gehandelt wurde, ausbildete.

Kali. Kohlenſ. K

Die Erkenntniß des Kaliums und ſeiner Verbindungen leitete ſich aus den Verſuchen über das kohlenſaure Kali ab; über die früheſten Wahrnehmungen hinſichtlich des letzteren haben wir hier zuerſt zu berichten.

Kenntniſſe der ten über ſeine ritung und wendung.

Bei den Iſraeliten ſcheint die Aſche als ein Reinigungsmittel angewandt worden zu ſein, ohne daß indeß die Kenntniß einer beſonderen, in der Auflöſung der Aſche mit Waſſer enthaltenen, Subſtanz für jene Zeit beſtimmt nachgewieſen werden kann. Eine Kenntniß unreiner Pottaſche findet ſich zuerſt bei den Griechen ausgeſprochen. Ariſtoteles, wo er in ſeinen meteorologiſchen Schriften die verſchiedenen Arten von Waſſern beſpricht, theilt, ehe er zu dem Gehalte der Quellen an Salz übergeht, Folgendes mit: *Τοιοῦτον δ'ἕτερον γίνεται καὶ ἐν 'Ομβρικοῖς· ἔστι γάρ τις τόπος ἐν ᾧ πεφύκασι κάλαμος καὶ σχοῖνος. Τούτον οὖν κατακαίουσι, καὶ τὴν τέφραν ἐμβάλλοντες εἰς ὕδωρ ἀφέψουσιν ὅταν δὲ λίπωσι τι τοῦ ὕδατος, τοῦτο ψυχθὲν, ἁλῶν γίνεται πλῆθος.* (Anderes in der Art hat auch Statt bei den Umbriern [in Mittelitalien]; denn es iſt ein Ort, wo Rohr und Binſen wachſen.

hlens. Kali. ntnisse der Al- über seine Be- ung und An- wendung.

Diese verbrennen sie, werfen die Asche in Wasser, und kochen ein, bis sie noch etwas von dem Wasser zurückgelassen haben, dieses erkaltet wird eine Menge Salz.)

Bei Dioskorides wird die aus Holzasche auszulaugende Substanz nur als Auflösung in Wasser beschrieben; er erwähnt nicht ihrer Darstellung in fester Gestalt. Die darauf bezüglichen Stellen finden sich bei ihm, da wo er von den arzneilichen Wirkungen der Pflanzen handelt. *Γίνεται δὲ καὶ κονία ἀγρίας συκῆς καὶ ἡμέρου, καέντων τῶν κλάδων, ἐκ τῆς τέφρας· πολύβροχον δὲ αὐτὴν δεῖ ποιεῖν καὶ παλαιοῦν. — — Παρέχουσι δὲ τὰ αὐτὰ καὶ αἱ λοιπαὶ κονίαι, μάλιστα δὲ ἡ δρυΐνη.* (Es entsteht auch Lauge aus dem wilden Feigenbaum und aus dem zahmen, nach Verbrennung der Zweige, aus der Asche; man muß sie aber stark und lange benetzen. — — Die gleichen Eigenschaften haben auch die übrigen Laugen, besonders die aus Eichen gemachte.) Nachdem Dioskorides später das *νίτρον* (siehe unten die Geschichte des Natrons) abgehandelt hat, und zu einigen diesem verwandten Stoffen übergeht, spricht er auch von der Asche des Weinstockes, und daß auch aus dieser eine Lauge gemacht werde. Eben daselbst erwähnt er auch des Productes, welches durch Verbrennung des Weinsteins erhalten wird, denn dieser ist ohne Zweifel hier unter *τρὺξ οἴνου* zu verstehen. Ueber Zubereitung, Eigenschaften und Aufbewahrung sagt er Folgendes: *Τρύγα δὲ παραληπτέον μάλιστα μὲν τὴν ἀπὸ οἴνου παλαιοῦ ἰταλικοῦ· εἰ δὲ μὴ, ἀπὸ ἄλλου ὁμοίου· καυστέον δὲ προεξηραμένην ἐπιμελῶς. — — Σημεῖον δὲ τῆς δεούσης καύσεως ἡγητέον τὸ λευκὸν ἢ ἀερόχρουν τοῦ χρώματος· καὶ τό προςενεχθεῖσαν τῇ γλώσσῃ, οἱονεὶ φλέγειν αὐτήν. — — Χρηστέον δὲ τῇ τρύγι προςφάτῳ οὔσῃ· ταχὺ γὰρ διαπνεῖται· ὅθεν οὐδὲ ἀσκέπαστον, οὐδὲ χωρὶς ἄγγους αὐτὴν ἀποθετέον.* (Der Weinstein ist besonders von allem italischen Wein zu nehmen, wo nicht, von anderem ähnlichen; er ist zu verbrennen, wenn er vorher sorgfältig getrocknet ist. — Das Zeichen einer richtigen Verbrennung ist, daß er eine weiße oder luftfarbige Farbe bekommt, und auf die Zunge gebracht sie gleichsam brenne. — — Zu gebrauchen aber ist der Weinstein frisch, denn schnell verdunstet er; weshalb er weder unbedeckt, noch außerhalb eines Gefäßes aufzubewahren ist.) — So viel wußten die Griechen von dem kohlensauren Kali; das aus Weinstein bereitete wird mit dem aus Asche erhaltenen nicht als iden-

tiſch betrachtet; daß es eine Veränderung an der Luft erleidet, wird beobachtet, aber ſchlecht bezeichnet. Kohlenſ. K Kenntniſſe der ten über ſeine Bereitung und A wendung.

Die gleiche Bereitung des vegetabiliſchen Laugenſalzes, wie ſie Ariſtoteles mittheilt, findet ſich bei den römiſchen Schriftſtellern beſchrieben. Bei ihnen gilt die Soda (nitrum) als der eigentliche Anhaltspunkt zu der Betrachtung alkaliſcher Subſtanzen, und die Pottaſche wurde davon nicht unterſchieden; dieſe letztere wurde zu Plinius' Zeit wenig dargeſtellt, während früher ſie ſtatt Soda verkauft worden war; Plinius ſelbſt hielt die Bereitung der Pottaſche (aus Eichenholz) für eine Verfertigung künſtlicher Soda; die erſtere zeichnete ſich durch ihre ſchmutzige Farbe aus. Minus (nitri fit) etiam in Thracia juxta Philippos, sordidum terra, quod appellant agrium (ἄγριον ſo viel als sylvestre). Nam quercu cremata nunquam multum factitatum est, et jam pridem in totum omissum. Uebrigens wußte man damals, daß die Holzaſche einen ähnlichen Stoff einſchließt wie die Aſche des Weinſteins, daß beide der Soda ähnlich ſind. Von dem gebrannten (ſehr unreinen) Weinſtein ſagt Plinius: Faex vini siccata recipit ignes, ac sine alimento per se flagrat. Cinis ejus nitri naturam habet, easdemque vires. Und von der Eichenholzaſche: Cremati roboris cinerem nitrosum esse certum est.

Den Begriff einer alkaliſchen Lauge bezeichneten die Römer und die Griechen gerade ſo, wie die Aſche ſelbſt. *Κονία* heißt Aſche und Lauge; lixivium kommt von lix, Aſche, und wird noch von Plinius als mit dem letzteren Worte gleichbedeutend gebraucht; Columella verſteht aber unter dem erſteren ſchon das mit Aſche behandelte und durchgeſeihte Waſſer, die eigentliche Lauge.

Das vegetabiliſche Alkali wurde bei den Römern vorzüglich in der Arzneikunſt angewandt, außerdem noch beſonders zur Seifenbereitung. Varro berichtet, daß einige Völkerſchaften, welche an dem Rheine wohnten, aus Mangel an Salz ſich der Holzaſche als Zuthat zu den Speiſen bedienten. Dieſer Zuſtand findet ſich noch jetzt bei einigen wilden Volksſtämmen in Braſilien wieder, welche gleichfalls nach v. Martius ſtatt des Kochſalzes eine unreine Pottaſche anwenden.

Den arabiſchen Chemikern war die Bereitung des vegetabiliſchen Alkali's aus Weinſtein und aus Holzaſche gleichfalls bekannt. Geber giebt in ſeiner Schrift de investigatione magisterii die Vorſchrift: Sal tartari fit ex faecibus vini calcinatis, vel ex tartaro calcinato, dissoluto Spätere Bere tungsmethode und Anſichte

[illegible] Kali. [illegible] Berei- [illegible] Ansichten.

et congelato: et est praeparatum. Ebenso verfuhren die abendländischen Chemiker des 13. Jahrhunderts. Raymund Lull beginnt seine Experimenta damit, daß er den Weinstein durch Brennen zubereiten lehrt. Er schreibt vor, den Weinstein von rothem oder weißem Wein zu waschen, ihn in einer Retorte zu erhitzen, den Rückstand in einem irdenen, nicht glasirten, Gefäße zu brennen, wozu man einen Reverberir- oder Glasofen anwenden müsse, den weißgebrannten Rückstand aufzulösen, durch ein feines leinenes Tuch zu filtriren, wieder zur Trockne abzudampfen, und mit dem Auflösen, Filtriren und Abdampfen fortzufahren, bis die Lösung auf dem Filter keine erdigen Stoffe mehr hinterlasse. Er lehrt auch in seinem Tractat de lapide et oleo philosophorum den Rückstand, der bei der Destillation des Weins bleibt, brennen, aber warnt, statt dessen Weinhefen und Rebenholz anzuwenden, welches nur nach der Meinung Unwissender durch Verbrennung ein gleiches Product gebe. Auch aus Pflanzenasche lehrt er in seinen Experimentis das sal vegetabile darstellen; man soll die Asche mit Wasser, das mit etwas Essig angesäuert ist, ausziehen, abdampfen und den Rückstand verbrennen. Aber die Substanzen, welche sich aus allen diesen Operationen ergeben, hält er für durchaus verschieden; von dem in dem letzten Proceß erhaltenen Körper glaubt er z. B., daß er noch die Eigenschaften des Essigs, womit das Wasser zu seiner Ausziehung angesäuert war, habe virtutem et acetositatem ipsius aquae accepit et secum retinuit. Diese Ansicht erhielt sich sehr lange, daß die auf verschiedene Weise bereiteten Arten von vegetabilischem Alkali verschieden seien: Basilius Valentinus erkennt z. B. zwar in allen etwas Gemeinsames an, schreibt aber doch jedem einzelnen auch noch eine besondere Wirksamkeit zu. In seiner »Wiederholung vom großen Stein der uralten Weisen« sagt er: »Dreierlei Art des Saltzes wird gefunden. Das erste Saltz steckt im Rebenholz; so das zu Aschen gebrannt, und danach eine Lauge davon gemacht, daß sein Saltz ausgezogen wird, und coagulirt, das ist das erste Saltz. Das andere Saltz wird im Tartaro gefunden, so derselbe auch geäschert wird, darnach zeuch ihm sein Saltz aus, resolvirs und coagulirs zu etlichen Malen, bis es genugsam clarificirt worden. Das dritte Saltz ist dieses, da der Wein destillirt wird, so läßt er Feces dahinten, die zu Pulver gebrannt, so kann man mit warmem Wasser auch sein Saltz ausziehen. Und hat gleichwohl ein jedes Saltz seine sonderliche Eigenschafft und efficaciam, im Centro

aber ſtehen ſie in einer Concordanz, denn ſie kommen alle aus einer Wurtzel.«

Kohlenſ. Ka
Spätere Bere
itungsmethode
und Anſichten

Uebrigens bemerkte man ſchon früh, daß die verſchiedenen Theile eines Gewächſes ungleich viel Aſche und Salz geben, und daß faules Holz mehr giebt, als friſches. Schon Albertus Magnus im 13. Jahrhundert ſchrieb zur Bereitung der Aetzlauge vor, Aſche von faulem Eichenholz zu nehmen (vergl. unten über die Darſtellung des Aetzkali's). Paliſſy, in der zweiten Hälfte des 16. Jahrhunderts, ſagt in ſeinem Traité des sels divers et du sel commun ausdrücklich, daß die Rinde an alkaliſchem Salz reicher ſei, als das innere Holz, und Kunkel drückt ſich in ſeiner Epistola contra spiritum vini sine acido (1681) ganz beſtimmt aus: »Wenn ein Pfund faul Holz oder verweſetes Kraut verbrannt wird, ſo giebt ſolches mehr Alkali, als fünf Pfund friſch Holz«. Daß aber auch viele Chemiker dieſe Wahrheiten nicht erkannten, ſondern im Gegentheil aus der Beobachtung, daß (unter Zufluß von Waſſer) gefaultes Holz weniger Alkali giebt, auf eine Erzeugung des Alkali's durch das Feuer ſchloſſen, haben wir in der Geſchichte der Anſichten über die Entſtehung der Alkalien (Theil III. Seite 42 ff.) geſehen.

Die Bereitung des vegetabiliſchen Alkali's durch Verpuffen des Weinſteins mit Salpeter findet ſich ſchon im 16. Jahrhundert. Libavius giebt in ſeiner Alchymia (1595) unter mehreren Vorſchriften, den Liquorem tartari zu bereiten, auch folgende: Tartari libra, salis nitri selibra pulverata in olla vel testa vitrata super prunis locentur, donec incipiant crepare; semoveantur et agitentur, versenturque crebro, donec satis albeant. Dann ſoll man die Miſchung anfeuchten und zerfließen laſſen; liquor effluit, qui sane compositus est. — Die Darſtellung durch Erhitzen von Salpeter mit Kohle lehrte Glauber. Er beſchreibt die Operation in dem zweiten Theil ſeiner Furni novi philosophici (1648): »Wenn man guten geläuterten Salpeter mit guten Kohlen deſtilliret, ſo verbrennet ſich der Egyptiſche Sonnenvogel. Seine verbrannte Aſche iſt aber einem calcinirten Tartaro gleich«. Er nannte die ſo erhaltene Subſtanz nitrum fixum, und ob er gleich ſie dem Weinſteinſalz verglich, ſchrieb er ihr doch eine Menge beſonderer und wunderbarer Eigenſchaften zu. Keine Beachtung fand Boyle's in mehreren ſeiner Schriften deutlich ausgeſprochene Anſicht, daß zwiſchen dem Nitrum fixum, dem Weinſteinſalz, der gewöhnlichen Pottaſche und dem aus Kräuter- und

Kohlens. Kali. Spätere Bereitungsmethoden und Ansichten.

Holzasche zu ziehenden Salz kein wesentlicher Unterschied stattfinde. Die Meinung, daß jedes verschieden bereitete Laugensalz der Art wirklich verschiedene Eigenschaften habe, wurde besonders noch durch Tachenius' Autorität bestärkt, nach welchem sogar die aus verschiedenen Pflanzen nach der Verbrennung ausgezogenen vegetabilischen Salze in ihren medicinischen Wirkungen ganz verschieden sein sollten. Was er hierüber in seinem Hippocrates chymicus (1666) mittheilte, wurde bald allgemein geglaubt, und namentlich seine Methode in viele Pharmakopöen aufgenommen, die verschiedenen Pflanzensalze in der Art zu bereiten, daß man die Vegetabilien nicht rasch verbrennen, sondern in einem unvollständig verschlossenen Gefäße ohne Flamme verkohlen ließ. Die aus einem solchen Rückstande ausgelaugten Salze hießen Salia Tacheniana. Kunkel bestritt (in seinen »Anmerkungen von den fixen und flüchtigen Salzen«, 1676, und den »Anmerkungen von denen principiis chymicis«, 1677) diese falschen Meinungen zuerst nachdrücklich, und bewies, daß durch das Einäschern der Pflanzen die Eigenthümlichkeit derselben gänzlich zerstört werde, und das aus der Asche zu ziehende Salz stets unter sich und mit Weinsteinsalz übereinstimme, namentlich in Beziehung auf die Verbindungen mit Säuren; man erhalte stets denselben Tartarus vitriolatus, möge man nun Weinsteinsalz oder irgend eine Art Pottasche mit Schwefelsäure verbinden.

Benennungen.

Mit dieser Beweisführung fielen die bisher unter so vielen verschiedenen Namen bezeichneten Arten von kohlensaurem Kali unter den Begriff Einer Substanz zusammen; während bisher das sal tartari (kohlensaures Kali aus Weinstein), das sal vegetabile oder die cineres clavellati (die eigentliche Pottasche), das nitrum fixum oder alcalisatum (aus Salpeter mit Kohle, seiner schnellen Darstellung wegen auch alcali extemporaneum benannt), und viele andere unterschieden worden waren, begann man im Anfange des 18. Jahrhunderts, sich im Allgemeinen für alle diese des Ausdrucks alcali fixum zu bedienen. Dieser Namen wurde unzureichend, nachdem man das Natron als eine eigenthümliche Art feuerbeständigen Laugensalzes erkannt hatte; seit 1759, wo Marggraf das Natron als mineralisches Laugensalz unterschied, benannte man das Kali ausschließlich als vegetabilisches. Daß dieses letztere indeß nicht lediglich in dem Pflanzenreiche vorkommt, zeigte zuerst Klaproth 1797, welcher es damals in dem Leucit, und nachher in noch mehreren anderen Mineralien nachwies. (Hinsichtlich der früheren Beobachtungen, welche

Vorkommen.

auf eine Anweſenheit des Kali's in dem Mineralreiche hätten ſchließen laſſen können, vergl. bei Alaun; hinſichtlich der ſpäteren Benennungen des Kali's vergl. bei Natron.)

Das zweifach kohlenſaure Kali ſtellte zuerſt Fr. A. Cartheuſer dar; Doppelt kohlſaures Kali
er beſchrieb 1757 in den Schriften der Erfurter Academie eine Methode, das Gewächslaugenſalz in kryſtalliniſche Form zu bringen; wenn man kohlenſaures Ammoniak darüber abdeſtillire, gebe der noch wäſſerige Rückſtand Kryſtalle. Dieſe waren das zweifach kohlenſaure Kali, deſſen wahre Natur Cartheuſer indeß noch nicht kannte. Nachdem Black die Conſtitution der milden Alkalien dargethan, und G. F. Rouelle gezeigt hatte, daß ſich eine Baſis in mehreren Verhältniſſen mit einer Säure verbinden kann, ſtellte Cavendiſh das zweifach kohlenſaure Kali durch Sättigen einer Auflöſung von Pottaſche mit Kohlenſäure dar; dieſe Methode der Darſtellung wurde bekannter, als Bergman 1774 ſie nochmals beſchrieb. Berthollet, welcher ſich mit der Unterſuchung des zweifach kohlenſauren Kali's beſchäftigte, und ihm den Namen neutrales kohlenſaures Kali gab, kam auf Cartheuſer's Methode zurück, welche er zu verbeſſern glaubte, indem er den Rückſtand von der Deſtillation der Pottaſche mit mildem flüchtigen Laugenſalz zur Trockne abzudampfen, wieder aufzulöſen und kryſtalliſiren zu laſſen vorſchrieb. — In der Entdeckung des zweifach kohlenſauren Kali's fand auch die Erſcheinung Erklärung, auf welche ſchon Boerhave in ſeinen Elementis chemiae (1732) aufmerkſam gemacht hatte: daß Eſſigſäure, allmälig zu kohlenſaurem Kali gegoſſen, erſt dann Brauſen hervorbringt, wenn ſchon beträchtlich viel von der Säure zugeſetzt worden iſt.

Es wurde ſchon im III. Theile (Seite 27 ff.) weitläufiger beſpro- Kali.
chen, als in welchem Verhältniß zu einander ſtehend man lange die kohlenſauren und die ätzenden Alkalien betrachtete. Hier haben wir nur noch einige auf die Geſchichte des kauſtiſchen Kali's ſpecielleren Bezug habende Angaben nachzutragen.

In den älteren Schriftſtellern werden keine beſtimmte Vorſchriften darüber gegeben, wie die Lauge von Holzaſche durch Behandlung mit gebranntem Kalk ätzender gemacht werde; doch wurde ein ſolches Verfahren wahrſcheinlich angewandt, da ſeine Ausführung ſich in Beziehung auf die Aetzendmachung der Soda (vergl. S. 26) nachweiſen läßt, und zudem von

Kali. Galenus über den Gebrauch des Kalkes mit der Aſche bei der Seifenbereitung berichtet wird. Paulus Aegineta (ein griechiſcher Arzt, den Beinamen von ſeinem Vaterlande, der Inſel Aegina, führend, welcher in der Mitte des 7. Jahrhunderts ſieben Bücher über Arzneiwiſſenſchaft ſchrieb) drückt ſich beſtimmter aus: *Κονία, τό ὅλον περίπλυμα τῆς τέφρας ὀνομάζεται· εἰ δὲ προσλάβοι καὶ τιτάνου ἡ τέφρα, καυστικὴν ἐργάζεται τὴν κονίαν.* (Lauge, ſo wird das Waſchwaſſer von der Aſche genannt. Wenn aber die Aſche von dem Kalk an ſich gezogen hat, ſo giebt ſie kauſtiſche Lauge.) Bei den Arabern finden ſich indeß zuerſt ausführliche Vorſchriften gegeben, wie man Pflanzenalkalien ätzend machen ſoll. In ſeiner Schrift de investigatione magisterii ſagt Geber: Sal Alkali apud aliquos sic praeparatur: Accipiunt cineris clavellati pondera quinque vel duo, calcis vivae pondus unum, et trahunt totum lixivium, et distillant (durch ein Filter) et congelant (bringen es in feſte Form), et hoc reiterant semel, et est praeparatum. In dieſer Weiſe bereiteten auch die abendländiſchen Chemiker das Aetzkali, nur daß einige von ihnen gleich bei dem Auslaugen der Aſche Aetzkalk zuſetzten, wofür ſich ſchon bei Albertus Magnus eine Vorſchrift findet. Dieſe giebt er in ſeiner Schrift compositum de compositis wie folgt: Recipe cineres querci putridae in magna quantitate, et contere minutissime, et accipe sextam partem de calce viva, et misce simul, et pone pannum spissum super tinam, et desuper pone cinerem cum calce mistum, et funde desuper aquam ferventem, et cola in lixivium. — — Habita autem tota aqua, mitte residere in eodem vase usque mane, et distilla per filtrum; tum decoque eam in caldario donec tota aqua evanescat et non det fumum; tum permitte infrigidari, et erit lapis durus quod dicitur alcali. Basilius Valentinus war damit bekannt, daß der Weingeiſt das Weinſteinſalz nach vorgängiger Behandlung mit Aetzkalk auflöſt; wenigſtens kann ich folgender Stelle aus ſeiner »Wiederholung vom großen Stein der uralten Weiſen« keinen anderen Sinn unterlegen: »Der lebendige Kalk wird geſtärkt, feuriger und hitziger gemacht durch den reinen, unverfälſchten Weingeiſt, welcher öfter von neuem darauf gegoſſen und wieder abgezogen wird; darnach das weiße Salz vom Tartaro darunter gerieben, ſammt ſeinem Zuſchlage, welcher doch todt und für ſich nichts halten muß, ſo bekommſt du einen ſehr hölliſchen Geiſt, dahinter viel Kunſt verborgen und begraben liegt«. Auf die Unlöslichkeit

des kohlenſauren Kali's in Weingeiſt gründete Berthollet 1783 die Darſtellung des reineren Aetzkali's, der ſogenannten Potasse à l'alcool. Kali.

Daß ſich ſalpeterſaures Kali in der Hitze zu Kali brennt, zeigte zuerſt van Helmont an: Sal petrae, clauso liquatum vase, acidum liquorem pro parte dat aqueum, pro altera vero parte in fixum alcali mutatur.

Daß das ätzende Kali Kryſtallgeſtalt annehmen könne, wurde lange für unmöglich gehalten; ſeine Kryſtalliſation beobachtete zuerſt Berthollet (1783), zunächſt nach ihm beſchrieb ſie Lowitz (1796). Daß dieſe Kryſtalle Waſſer enthalten, wußte man damals, aber lange glaubte man irrthümlich, das im glühenden Fluß geſchmolzene Kali ſei waſſerfrei, bis durch die Entdeckung des Kalimetalls die Darſtellung des waſſerfreien Oxyds veranlaßt wurde, wo man denn den Waſſergehalt des geſchmolzenen Aetzkali's genauer beſtimmte. Es iſt hier der Ort, das Nähere über die Metalliſirung des Kali's anzugeben.

Ich habe im III. Theile (S. 56 — 60) angeführt, welcher Art die früheren Anſichten über die Conſtitution des Kali's waren; wir ſahen dort, wie die richtige Vermuthung aus Lavoiſier's Zeit, die Alkalien und die Erden möchten Metalloxyde ſein, ſpäter hintangeſetzt wurde, und wie man dafür die gewagteſten Behauptungen über einen Gehalt der erſteren an Stickſtoff oder Waſſerſtoff aufſtellte. Wenige Chemiker nur dachten um das Ende des vorigen Jahrhunderts daran, ob eine Desoxydirung der Alkalien möglich wäre, und beſonders trug dazu bei, daß Ruprecht's und Tondy's Verſuche über die Metalliſirung der Erden (vergl. S. 57 f. des III. Theils) ſich zuletzt als ganz falſch erwieſen hatten; nicht weiter verfolgt wurde Lampadius' Bemerkung (1800), daß bei dem Eintragen von reiner Kohle in ſchmelzende Alkalien ein lebhaftes Geräuſch und eine Lichtentwicklung entſtehe, was ihn vermuthen ließ, daß hier eine Desoxydation der Alkalien und ein Wiederzurückgehen derſelben in ihren vorigen Zuſtand ſtatthabe. — Erſt durch Humphry Davy wurde 1807 die Reduction der Alkalien ausgeführt, und die Conſtitution dieſer Körper außer Zweifel geſetzt. Kalium.

In der berühmten Vorleſung, welche H. Davy über die chemiſchen Wirkungen der Elektricität (vergl. Theil II, S. 333 f.) im November 1806 vor der Royal Society zu London hielt, ſprach er bereits aus, daß Entdeckung.

Kalium. Entdeckung.

die ungemeine Kraft der galvaniſchen Elektricität, als Zerſetzungsmittel zu dienen, wohl zur Kenntniß der wahren Elemente der Körper hinführen müſſe, und daß man dadurch Subſtanzen in ihre weiteren Beſtandtheile zerlegen könne, welche ſich für die gewöhnlichen chemiſchen Mittel als unzerlegbar zeigen. Dieſen Anſichten gemäß ſtellte er im Laufe des Jahres 1807 Verſuche an über die Einwirkung der galvaniſchen Elektricität auf die Alkalien, und die erſte Mittheilung über ſeine Reſultate machte er in zwei Vorleſungen, welche er am 12. und 19. November 1807 vor der Royal Society hielt.

Davy verſuchte zuerſt, die Alkalien in der Weiſe zu zerſetzen, daß er auf ihre geſättigten Auflöſungen in Waſſer die galvaniſche Elektricität einwirken ließ. Unter dieſen Umſtänden wurde indeß nur das Waſſer zerſetzt. Er brachte hierauf in glühendem Fluſſe ſchmelzendes Kali in den Kreis der galvaniſchen Batterie; er bemerkte, daß da, wo der negative Pol des Apparates das geſchmolzene Kali berührte, eine ſtarke Verbrennungserſcheinung dauernd ſtatthatte, gleichſam als ob hier eine ſehr verbrennliche Subſtanz fortwährend aus dem Kali ausgeſchieden werde.

Man glaubte damals noch allgemein, glühend geſchmolzenes Aetzkali enthalte keine fremdartige Subſtanz, namentlich kein Waſſer; in dieſer Meinung ſchloß Davy, die verbrennliche Subſtanz, welche ſich in dem letzten Verſuche entwickelte, könne nur aus dem Kali herſtammen. Er ſuchte nun dieſe verbrennliche Subſtanz zu iſoliren, allein lange ohne Erfolg. Trocknes feſtes Aetzkali zeigte ſich als Nichtleiter der Elektricität, und wenn er geſchmolzenes anwandte, ſo verbrannte die geſuchte Subſtanz gleich bei ihrer Abſcheidung. Endlich verſuchte er ſchwach befeuchtetes Aetzkali anzuwenden, und darauf die Elektricität gleichzeitig als Schmelzungs- und als Zerſetzungsmittel einwirken zu laſſen, und nun nahm er an dem negativen Polardraht das Entſtehen kleiner Kügelchen von vollkommenem Metallglanze wahr. — Gleiche Reſultate gab ihm Aetznatron unter denſelben Umſtänden. Mit den ſo erhaltenen Alkalimetallen ſtellte Davy ſeine erſten Verſuche an, über welche wir gleich nachher genauer berichten wollen, wenn wir zuvor die nöthigen Angaben über die Reinigung dieſer Subſtanzen vollſtändiger mitgetheilt haben; als das beſte Mittel, dieſelben aufzubewahren, befand Davy die rectificirte Naphta (Steinöl).

Die Reſultate, welche Davy in den genannten zwei Vorleſungen

(November 1807) mittheilte, wurden erſt in der Mitte des Jahres 1808 dem größeren wiſſenſchaftlichen Publikum genauer bekannt. Kurze Privatnachrichten verbreiteten Anfangs December nach Deutſchland und Frankreich die Neuigkeit, daß es jenem Gelehrten gelungen ſei, aus den fixen Alkalien metalliſche Körper auf galvaniſchem Wege darzuſtellen. Die bisher ſtets mißlungenen Verſuche einer Zerlegung der Alkalien, und Davy's wohlbegründeter Ruf als eines ſehr ſicheren Forſchers gaben dieſem Gegenſtande ein ungemeines Intereſſe, aus unſeren Zeiten etwa dem bei Daguerre's Entdeckung rege gewordenen vergleichbar; die naturwiſſenſchaftlichen wie die politiſchen Zeitungen ſammelten eifrig jede Nachricht darüber, die Naturforſcher des Continents beeilten ſich, Davy's Verſuche zu wiederholen. In Deutſchland geſchah dies zuerſt durch Erman und Simon zu Berlin, und durch Jacquin den jüngeren, Schreibers, Zihavsky und Bremſer zu Wien im Januar 1808, zu derſelben Zeit durch Gay-Luſſac und Thénard in Paris, denen bald viele Andere ſich anreiheten. Alle dieſe beſtätigten, daß unter der Einwirkung ſtarker galvaniſcher Apparate aus den fixen Alkalien metallähnliche Subſtanzen entſtehen. Die geringe Menge, in welcher die letzteren Körper auf dieſem Wege erhalten werden, ließ indeß bald nach Methoden forſchen, auf andere Weiſe, als durch die galvaniſche Elektricität, ſie zu gewinnen. Gay-Luſſac und Thénard zeigten anfangs März 1808 dem Nationalinſtitut an, daß es ihnen gelungen ſei, die Alkalimetalle durch rein chemiſche Mittel darzuſtellen, nämlich durch Zerſetzung des Aetzkali's mittelſt Eiſens. Eine genauere Beſchreibung ihres Verfahrens veröffentlichten ſie im Mai 1808. Nach den unvollkommenen Angaben, welche darüber vorlagen, wurden in der Zwiſchenzeit von vielen Chemikern Verſuche angeſtellt, die indeß keine befriedigenden Reſultate gaben. Es hatte dies zur Folge, daß man auch mittelſt anderer Subſtanzen, als durch Eiſen, die Verwandlung der Alkalien in Metalle auf rein chemiſchem Wege zu bewerkſtelligen ſuchte. Die Anwendung von Kohle war zwar von Gay-Luſſac und Thénard bei ihren erſten Mittheilungen (März 1808) verworfen worden, weil man bei ihr nur eine ſchwarze Maſſe erhalte, welche, in Waſſer geworfen, ſich entzünde, und auch ſpäter noch, weil die zu gewinnenden Producte Kohle enthalten würden. Doch theilte Curaudau ſchon im April 1808 dem Nationalinſtitut zu Paris mit, daß aus einer Miſchung von kohlenſaurem Alkali mit Kohle und etwas Leinöl in ſtarker Hitze ſich

Kalium. Entdeckung.

Reihe von Entdeckungen.

Alkalimetall entwickle. Seine Verſuche wurden vielfach wiederholt und beſtätigt gefunden, doch zeigte ſein Verfahren ſich wenig ergiebig. Curaudau erhitzte das Gemenge in eiſernen Röhren, und ließ das ſich entwickelnde Alkalimetall an eiſernen Stäben, die er in die Röhren brachte, ſich condenſiren. Trommsdorff und Buchholz wandten eiſerne Retorten an, erhitzten darin das ätzende Alkali mit Kohle und Eiſen, und ſammelten das ſich entwickelnde Metall in einer mit Steinöl gefüllten Vorlage. Die Verbeſſerungen, welche ſpäter noch an der Darſtellung der Alkalimetalle angebracht wurden, können wir hier unmöglich aufzählen.

Daß Antimon und andere Metalle, mit alkaliſchem Fluſſe reducirt, ſich mit einer kleinen Menge Alkalimetalls legiren, weshalb ſie, in Waſſer geworfen, Waſſerſtoffgas entwickeln, entdeckte Vauquelin 1818. Doch hatte ſchon C. J. Geoffroy 1736 bei dem aus Spießglaskalk und ſchwarzer Seife reducirten Antimon das Aufbrauſen in Waſſer bemerkt und daß auf dieſe Art ein wahrer Prophor dargeſtellt werden könne.

Während von Anfang an über die Richtigkeit von Davy's Entdeckung, daß aus den fixen Alkalien metallähnliche Subſtanzen erhalten werden können, kein Zweifel war, herrſchte größere Unſicherheit einige Zeit hindurch darüber, ob dieſe Subſtanzen als desoxygenirte oder als hydrogenirte Alkalien zu betrachten ſeien.

Anſichten über die Conſtitution.

In ſeinen erſten Vorleſungen (November 1807) über die Zerſetzung der Alkalien ſtellte Davy ſchon die Anſicht auf, daß die ätzenden Alkalien die Oxyde darſtellbarer Metalle ſeien. (Dieſer Anſicht gemäß ſchlug Davy ſchon damals für die letzteren als unzerlegbare Körper die Namen Potassium und Sodium vor; Gilbert gab dieſe im Deutſchen durch Kalium und Natronium wieder; ſtatt des letzteren Wortes bediente ſich zuerſt Berzelius 1811 der kürzeren Bezeichnung Natrium.) Er gründete dieſe Anſicht darauf, daß ätzendes Alkali, wenn es nur ſo viel Feuchtigkeit enthalte, als nöthig ſei, um es die Elektricität leitend zu machen, in dem Strome der galvaniſchen Säule geradezu in Metall und Sauerſtoff zerfalle; ferner darauf, daß das Alkalimetall in Sauerſtoff unter Abſorption dieſes letzteren, und ohne etwas abzuſcheiden, ſich in ätzendes Alkali verwandle. Metalliſche Eigenſchaften zeigen die Subſtanzen aus den Alkalien nach ihm, was Farbe und Glanz, was Leitungsfähigkeit für Elektricität und Wärme und was Legirbarkeit mit anderen Metallen betrifft. — Die Eigenſchaften der Metalle von Kali und Natron beſtimmte

Davy mit Sorgfalt, und daß schon die meisten seiner ersten Angaben darüber sich stets als sehr annähernd richtig erwiesen, ist um so mehr zu bewundern, da er, bei der geringen Ausbeute an Alkalimetallen auf galvanischem Wege, nur mit fast unglaublich kleinen Gewichtsmengen dieser Substanzen arbeiten konnte. (Das specif. Gewicht des Kaliums annähernd zu bestimmen, gelang ihm z. B. wegen Mangels an Material nur so, daß er das Gewicht eines Kaliumkügelchens mit dem eines anscheinend gleich großen Quecksilberkügelchens verglich, und in diesen Versuchen wog das Kaliumkügelchen höchstens 0,03 Centigramm etwa.) Besonders hob er noch die Zersetzung des Wassers durch das Kalium unter Feuererscheinung hervor. Das Mischungsverhältniß des Kali's bestimmte Davy zu 6 Kalimetall auf 1 (richtig ist 4,9 : 1), das des Natrons zu 7 Natronmetall auf 2 Sauerstoff (richtig ist 5,8 : 2). Kalium. Ansichten über seine Constitut

Vollständig lag diese Mittheilung Davy's erst nach der Mitte des Jahres 1808 den Chemikern des Continents vor; zu Ende des Jahres 1807 waren nur einzelne Resultate und die besonders merkwürdig scheinenden Eigenschaften der Alkalimetalle (daß Kalium im Wasser eine Feuererscheinung giebt, und daß es ein specifisches Gewicht von 0,6 haben solle) bekannt. Dessenungeachtet nahmen im ersten Augenblick alle Chemiker Davy's Ansicht an; und auch Thénard und Gay-Lussac sprachen sich damals dahin aus, daß man von nun an die Alkalien als aus Metall und Sauerstoff zusammengesetzt anzusehen habe. Noch im Januar 1808 äußerten dieselben indeß, durch Davy's Entdeckung werde die Annahme, die Alkalien seien einfache Körper, keineswegs geradezu umgestoßen, und bald darauf äußerten sie, daß man die Alkalimetalle auch als Verbindungen von Alkali mit Wasserstoff, und den Wasserstoff, den sie mit Wasser entwickeln, als nicht aus dem Wasser, sondern aus dem Metall abgeschieden betrachten könne. Davy selbst hatte bei Gelegenheit seiner Vorlesung von 1807 schon geäußert, daß viele Erscheinungen sich auch nach dieser letzteren Ansicht erklären lassen (seinen Ausspruch habe ich S. 167 des III. Theils mitgetheilt); doch war dies im Anfang des Jahres 1808 noch nicht allgemein bekannt, sondern nur, daß Davy die Alkalien als Oxyde der neu dargestellten Metalle betrachte. Der eine seiner Beweise hierfür, daß die Alkalimetalle desoxydirte Alkalien seien, weil die ätzenden Alkalien, welche er für wasserfrei hielt, unter dem Einfluß der Elektricität sich in Metall und Sauerstoff zerlegen, war aber jetzt durch d'Arcet's des jüngeren Entdeckung (Januar

Kalium. Ansichten über die Constitution.

1808) wankend geworden, wonach die glühendgeschmolzenen ätzenden Alkalien immer noch einen beträchtlichen Wassergehalt haben. — Gay-Lussac und Thénard entschieden sich indeß vorerst noch nicht; doch traten der Ansicht, daß die Alkalimetalle hydrogenirtes Alkali seien, bald mehrere Gelehrte bei: so Ritter in München (April 1808), welcher besonders die Eigenschaft, mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur Wasserstoffgas zu entwickeln, als gegen die Natur eines wahren Metalls sprechend betrachtete, und Curaudau in Paris (April 1808), welcher später gar auch noch Kohlenstoff als einen Bestandtheil jener Substanzen nachweisen zu können glaubte. Im Mai 1808 sprachen sich Gay-Lussac und Thénard bestimmter dafür aus, daß die Alkalimetalle nichts Anderes als Verbindungen von Alkali mit Wasserstoff seien, und sie betrachteten das Verhalten des Kalimetalls zu Ammoniakgas als dies besonders deutlich beweisend. In trocknem Ammoniakgas erhitzt, absorbire das Metall das erstere Gas, und entwickle dabei so viel Wasserstoffgas, als es in Berührung mit Wasser gegeben haben würde; das Metall verwandle sich dabei in eine olivengrüne Substanz, welche Kali mit Ammoniakgas verbunden sei; das letztere könne man vollständig wieder gewinnen durch Erhitzen und durch Befeuchten des Rückstandes mit etwas Wasser; es bleibe dann nur kaustisches Kali zurück. Der Wasserstoff, der sich bei der Einwirkung des Kalimetalls auf das Ammoniakgas entwickle, könne also nur aus dem ersteren herrühren; aus dem Ammoniakgas rühre er gewiß nicht her, denn mittelst derselben Menge Ammoniakgas könne man aus vielem Kalimetall in einzelnen Operationen eine große Menge Wasserstoff entwickeln, wenn man aus der entstandenen grünen Verbindung immer wieder, wie oben angegeben, das Ammoniakgas austreibe, und mit neuem Kalimetall behandle.

H. Davy replicirte hierauf zuerst bei Gelegenheit einer im Junius 1808 vor der Royal Society gehaltenen Vorlesung. Er hob hier hervor, daß Kali für sich gar keine Verwandtschaft zum Ammoniak habe, und doch solle nach Gay-Lussac's und Thénard's Meinung das Ammoniak eine Verbindung von Kali und Wasserstoff zersetzen, um sich mit dem Kali zu vereinigen. Davy, der von dem Wassergehalt des geschmolzenen Aetzkali's noch keine Kenntniß hatte, fügte hinzu, daß auch die Bildung des Kalimetalls aus Aetzkali mit Eisen in der Hitze gegen Gay-Lussac's und Thénard's Ansicht spreche, denn hier sei doch nicht abzusehen, wo der Wasserstoff herkomme.

it welchem das Kali den metallähnlichen Körper bilden ſolle. Im De- Kalium. Anſichten üb
mber 1808 machte Davy weitere Verſuche über die Einwirkung des ſeine Conſtitut
alimetalls auf Ammoniakgas bekannt, welche die von Gay-Luſſac
nd Thénard auf die Natur des Kalimetalls gezogenen Schlußfolgerun-
:n widerlegen ſollten; er gab hier die genauere Beſchreibung der oliven-
ünen Subſtanz, welche Gay-Luſſac und Thénard entdeckt hatten
es Amidkaliums) und des Rückſtandes, welcher beim Glühen derſelben
ei abgehaltener Luft bleibt (des Stickſtoffkaliums). Von dem letzteren
hloß er, er enthalte Kalium, Stickſtoff und ſehr wenig Sauerſtoff, und
ie Entwicklung von Ammoniak, welche bei dem Benetzen deſſelben mit
Baſſer ſtattfinde, gehe durch Zerlegung des Waſſers vor ſich; nicht aber
nthalte er noch unzerſetztes Ammoniak, welches durch das zukommende
Baſſer nur frei werde.

Dieſe Verſchiedenheit in der Anſicht über die Conſtitution der Alkali-
ietalle zwiſchen Gay-Luſſac und Thénard einerſeits und Davy
ndererſeits dauerte während des Jahres 1809 fort; ſie trug ſich auf eine
Menge anderer Anſichten über, auf eine Menge einzelner Fragen, was
as Statthaben beſtimmter Thatſachen angeht. Davy beklagte ſich, daß
:hénard und Gay-Luſſac in die ganze Unterſuchung auf eine Art
ngetreten ſeien, als ob der Gegenſtand noch von keinem Anderen bearbeitet
orden ſei, und daß ſie von ſeinen Angaben ausſchließlich die hervorhöben,
n welchen ſie etwas auszuſetzen fänden. Die Meinung der franzöſiſchen Che-
iker über die Conſtitution des Kaliums gewann indeß durch eine Stütze,
aß ſie für den im Ammoniumamalgam (vgl. S. 247 f. des III. Theils) ent-
altenen metalliſchen Stoff fanden, er beſtehe aus Ammoniak und Waſſer-
:off, ſei alſo hydrogenirtes Alkali. Doch waren die Anſichten der Chemiker im
llgemeinen zu Gunſten der Davy'ſchen Meinung; ſo z. B. ſprach ſich
Berzelius 1810 dafür aus, ehe noch die gleich folgenden Verſuche
:hénard's und Gay-Luſſac's bekannt waren. Dieſe Letzteren ver-
arrten in ihrer Meinung bis zu dem Juni 1810, wo ſie Beobachtungen
ber die Abſorption des Sauerſtoffs durch Kali- und Natronmetall mit-
eilten. Sie fanden, daß dieſe beiden Metalle mehr Sauerſtoff in der
Bärme aufnehmen, als nöthig iſt, um ſich in ätzende Alkalien zu verwan-
eln, und zwar ohne Waſſerſtoff dabei abzuſcheiden; daß dieſer Ueberſchuß
n Sauerſtoff in ſauren Gaſen, in Kohlenſäure z. B., austritt, ohne
aß man zugleich eine Bildung von Waſſer oder von Waſſerſtoff wahr-

nimmt. Sie betrachteten es ſomit als nicht wahrſcheinlich, daß in den Alkalimetallen Waſſerſtoff als Beſtandtheil enthalten ſei, und traten der Anſicht bei, welche Davy von dem Anfang ſeiner Unterſuchungen an als die allein wahre vertheidigt hatte.

Kaliumhyperoxyd. Es wurde hiermit ein Irrthum berichtigt, welchen Davy zuerſt gehegt, und den nach ihm in der erſten Zeit nach der Entdeckung der Alkalimetalle alle Chemiker begangen hatten, die Anſicht nämlich, daß dieſe Subſtanzen in Sauerſtoff zu ätzenden Alkalien verbrennen. Davy gab zwar im November 1809 an, die ſo dargeſtellten vollkommen trocknen Alkalien zeichneten ſich dadurch aus, daß ſie kein Waſſer anziehen, allein er hielt ſie deſſenungeachtet noch für die in den gewöhnlichen ätzenden Alkalien enthaltenen Oxyde. — Gay-Luſſac und Thénard gaben gleich bei ihrer erſten Mittheilung die Zuſammenſetzung und Eigenſchaften dieſer Superoxyde an, und daß ſie ſich auch bei dem Glühen des Kali's und Natrons in Sauerſtoffgas und bei dem Erhitzen der ſalpeterſauren Salze bilden.

Waſſerfreies Kali. Mehrmals wurde in dem Vorhergehenden der Entdeckung erwähnt, daß in den glühend geſchmolzenen ätzenden Alkalien doch noch Waſſer enthalten ſei. D'Arcet der jüngere ſuchte zuerſt im Januar 1808 darzulegen, daß die nach Berthollet's Methode gereinigten Aetzalkalien noch nach dem Glühen einen fremdartigen Beſtandtheil enthalten, was er dadurch angezeigt glaubte, daß die Menge von Alkali, welche in einer gewiſſen Quantität kohlenſauren Alkali's enthalten iſt, mehr Säure ſättigen kann, als eine gleiche Gewichtsmenge geſchmolzenen ätzenden Alkali's. D'Arcet äußerte bei ſeiner erſten Mittheilung, daß er die Natur der hier noch beigemiſchten Subſtanz nicht mit Sicherheit habe beſtimmen können, daß er aber glaube, ein Gehalt an Waſſer ſei hier ſehr in Betracht zu ziehen. Zu derſelben Zeit hatte ſich auch Berthollet ſchon überzeugt, daß das glühend geſchmolzene Aetzkali noch Waſſer zurückhält. Die Quantität deſſelben beſtimmten bald Gay-Luſſac und Thénard und H. Davy genauer.

Was die Geſchichte der übrigen Kaliverbindungen betrifft, ſo haben wir in dem III. Theile die des ſalpeterſauren (Seite 219 ff.) und chlorſauren (S. 362 f.) Kali's bereits abgehandelt; wir wollen hier noch einige hiſtoriſche Notizen über das Chlorkalium, das ſchwefelſaure Kali und das Schwefelkalium herſetzen.

Ueber das Chlorkalium iſt hier nur zu bemerken, daß es lange Zeit als von dem Kochſalz nicht weſentlich verſchieden betrachtet wurde. Beſondere mediciniſche Eigenſchaften glaubte an ihm Sylvius de le Boë zu finden, nach welchem es lange als sal febrifugum oder digestivum Sylvii bezeichnet wurde; Otto Tachenius empfahl es gleichfalls, und betrachtete bereits als ſeine Beſtandtheile Salzſäure und Kali. Eine der frühſten Darſtellungsarten war die, den Rückſtand von der Bereitung des flüchtigen Laugenſalzes aus Pottaſche oder Weinſteinſalz und Salmiak aufzulöſen und kryſtalliſiren zu laſſen; dieſe Methode ſchreibt z. B. N. Lemery in der 3ten Ausgabe ſeines Cours de chymie (1681) vor, und bemerkt dabei: le sel fixe febrifuge n'est autre chose qu'un mélange du sel de tartre et de la partie fixe et acide du sel armoniac. — Aus Pottaſche und Salzſäure bereitet, hieß jenes Salz auch sal marinum regeneratum; ſeltener wurde es als sal diureticum oder spiritus salis marini coagulatus bezeichnet. Von dem Kochſalz wurde es in chemiſcher Beziehung erſt unterſchieden, als die eigenthümliche Baſis des erſteren erkannt war. Chlorkalium

Die Darſtellung des ſchwefelſauren Kali's läßt ſich bis in das 14. Jahrhundert zurückverfolgen, ſofern die dem Iſaac Hollandus beigelegten Opera mineralia bereits die Vorſchrift enthalten, aus dem Rückſtande der Scheidewaſſerbereitung (durch Erhitzung von Salpeter mit Vitriol) ein beſonderes Salz auszuziehen. In dem 16. Jahrhundert ſcheint Paracelſus daſſelbe arzneilich angewandt zu haben, wenigſtens wird es von Croll in ſeiner Basilica chymica (1608) mit dem Namen specificum purgans Paracelsi bezeichnet, wenn es durch Erhitzen des Eiſenvitriols mit Weinſteinſalz dargeſtellt iſt; tartarus vitriolatus heißt es ſchon bei Croll, wenn es durch Sättigen des Weinſteinſalzes mit Schwefelſäure bereitet iſt. Dieſen Darſtellungsweiſen fügte Tachenius in ſeinem Hippocrates chymicus (1666) noch die hinzu, daß man Eiſenvitriol durch Weinſteinſalz zerſetzt und das Filtrat abdampft, und das ſo bereitete Präparat hieß noch lange tartarus vitriolatus Tachenianus. Glaſer, in ſeinem Traité de chymie (1663), lehrte es durch Auftragen von Schwefelblumen auf ſchmelzenden Salpeter bereiten; durch Zuſatz von wenig Schwefel auf eine große Menge Salpeter bereitete man eine Miſchung aus ſalpeterſaurem und ſchwefelſaurem Kali, welche als Prunelle-Salz unterſchieden wurde; durch Zuſatz von mehr Schwefel ſtellte Glaſer Schwefelſaures Kali.

Schwefelſaures Kali.

ſchwefelſaures Kali dar, welches ſo zubereitet nach ihm sal polychrestum Glaseri genannt wurde. Glauber erhielt daſſelbe Salz als Rückſtand bei der Deſtillation des Salpeters mit Vitriolöl; das ſo erhaltene hieß nitrum vitriolatum. Der Holſtein-Gottorp'ſche Leibarzt Georg Buſſius verkaufte ſeinem Fürſten 1673 das alte Verfahren von Iſaac Hollandus als Geheimniß für 500 Reichsthaler; das ſo zubereitete Heilmittel erhielt nun den Namen panacea holsatica oder arcanum holsteiniense.

Das ſchwefelſaure Kali war eine der erſten chemiſchen Verbindungen, deren nähere Beſtandtheile erforſcht wurden; Glauber, Tachenius, Boyle und ihre Zeitgenoſſen kannten ſeine Zuſammenſetzung. Als eine der erſten Verbindungen, worin zwei Salze, ein alkaliſches und ein ſaures, nachgewieſen waren, hieß das ſchwefelſaure Kali ſeit dem Ende des 17. Jahrhunderts auch arcanum oder sal duplicatum, oder panacea duplicata, bei Stahl doppeltes Salz (vgl. Seite 63 des III. Theils). Dieſes Salz in ſeine Beſtandtheile zu zerlegen, galt im Anfange des 18. Jahrhunderts für eine ſchwere Sache, und die Aufgabe, welche Stahl durch Neumann gegen 1720 den Pariſer Chemikern mittheilen ließ: den vitrioliſirten Weinſtein in einem Augenblick und in der hohlen Hand zu zerlegen, konnte damals Keiner löſen, ſo viel Mühe ſich auch St. F. Geoffroy gab. 1724 theilte Stahl's Sohn an Boulduc mit, daß man dieſe Zerlegung mit ſalpeterſaurem Silber vollbringen könne; die Vitriolſäure trenne ſich dadurch augenblicklich vom Weinſteinſalz. Pott zeigte dann 1737, daß auch ſalpeterſaurer Kalk ſtatt der Silberlöſung genommen werden könne. — Das waren damals große Aufgaben für die Chemiker.

ures ſchwefelſaures Kali.

Ueber die Entdeckung des ſauren ſchwefelſauren Kali's habe ich ſchon im III. Theile (S. 71) das Nöthige mitgetheilt.

Schwefelkalium (Schwefelleber).

Die Vereinigung des Schwefels mit fixem Alkali ſcheint ſchon früh verſucht worden zu ſein; Plinius macht mehrere Angaben, welche nur auf die Darſtellung einer Art Schwefelleber gehen können. Von dem nitrum der Alten (unreinem fixen Alkali) ſagt er: frequenter liquant cum sulphure coquentes in carbonibus, und: sal nitrum sulphur concoctum in lapidem vertitur. — Die Bereitung der Schwefelleber auf trocknem Wege kommt bei den arabiſchen Chemikern nicht vor, wohl aber wußte Geber im 8. Jahrhundert, daß der Schwefel ſich in Al-

lauge auflöſt (vergl. Theil III., S. 301). Im 13. Jahrhundert erwähnt Albertus Magnus in ſeiner Alchymia des Zuſammenſchmelzens von Schwefel mit Alkali, und beide Vereinigungsarten, auf trocknem und auf naſſem Wege, ſcheint Baſilius Valentinus im 15. Jahrhundert gekannt zu haben, der ſchon von der Bereitung der Schwefelleber (er bedient ſich dieſer Bezeichnung) als einer gewöhnlichen Sache ſpricht. Libavius giebt in ſeiner Alchymia (1595) nur für die Auflöſung des Schwefels in wäſſerigem Alkali eine Vorſchrift, läßt aber die ſo gewonnene Schwefelleberlöſung zur Trockne eindampfen: Sulphur vivum miscetur cum pari aqua salis tartari. Coquuntur donec coloretur aqua. Filtratur, coagulatur in sanguineam massam. Beſtimmt kannte die Auflöſung des Schwefels in kochendem wäſſerigen und in ſchmelzendem trocknen Alkali Boyle, in ſeinen Experiments and considerations touching colours (1663) und in ſeinen Short memoirs for the natural experimental history of mineral waters (1685). Schwefelkali (Schwefelle

In einer andern Schrift, den Considerations and Experiments touching the origin of qualities and forms (1669), giebt Boyle auch an, daß die Verbindungen der Schwefelſäure mit Laugenſalzen durch Glühen mit Kohle ſich zerſetzen und röthlich werden; Glauber beſchreibt bereits in ſeiner Schrift »von denen dreien Anfängen der Metalle« u. ſ. w., daß man aus Glauberſalz, das mit Kohle erhitzt war, Schwefel abſcheiden kann. Stahl erkannte, daß bei dem Erhitzen mit Kohle das ſchwefelſaure Salz in eine wahre Schwefelleber übergeht, und erklärte die Bildung derſelben ſeiner Theorie gemäß (vergl. Theil III, Seite 111 und 307); in ſeinem Specimen Becherianum (1702) drückt er ſich darüber aus: Alcali adhibitum erat pro acido ligando; hoc acidum vero cum inflammabili e carbonibus abit in sulphur; fit itaque hepar sulphuris.

Von den Eigenſchaften der Schwefelleber erwähnt Baſilius Valentinus zuerſt, daß ihre Auflöſung Silber ſchwarz färbt, wenigſtens glaube ich, daß er ohne dieſe Wahrnehmung nicht die Schwefelleberlöſung mit der Auflöſung des Schwefels in Oel zuſammengeſtellt hätte, welche letztere er deſtilliren läßt. Sehr unklar ſagt er in ſeinen Schlußreden: »Vom gelben Schwefel wird mit Leinöl eine Leber gemacht und mit sal alcali Laugen geſotten und putrificirt, alsdann deſtillirt, das Waſſer geuß auf Ziegelſteine, welche erſt aus dem Ofen kommen, laß es in ſich ſaufen, das diſtillir per retortam, fiet aqua flava wie ein aqua fort, das färbet Lu-

Schwefelkalium (Schwefelleber).

nam«. Daß ſich Metalle in geſchmolzener Schwefelleber auflöſen, wußte Glauber, und ſagt in ſeiner Schrift de natura salium (1658): »Mein sal mirabile solviret (mit Kohle) nicht allein alle Metalle, ſondern auch alle Steine und Beine, ja ſelbſt die Kohlen«. Daß ſich Spießglanz in Schwefelleber auflöſt, wußte Boyle, und auch daß die Schwefelleberlöſung das Silber ſchwärzt. Von einer ſehr ſchwefelreichen Schwefelleber ſagt Stahl in ſeinen »Gedanken und Bedenken von dem sulphure« (1718): »Wenn man nun von dieſem überſättigten geſchwefelten Salz, ſoviel man nun will, fließen« (ſchmelzen) »läſſet, und von einigem Metalle, welches es auch (außer Queckſilber) ſeye, darein wirft, ſo solviret es ſich darinnen mit einer Helligkeit während des Angriffes«. Stahl bemerkt auch noch: »Wenn man nicht mehr Schwefel zu dem Alkali« (bei der Bereitung der Schwefelleber) »miſchet, als es eben vor ſich halten kann, und ſodann die Metalle dergeſtalt damit tractiret, ſo greifet es ſolche äußerſt wenig oder gar nicht an«. — Daß ſich in Schwefelleberlöſung an der Luft allmälig Schwefelſäure bildet, hatte ſchon Mayow, in ſeinem Tractat de sal-nitro et spiritu nitro-aëreo (1669), bemerkt.

Ueber die Conſtitution der Schwefelleber ſcheint man die am nächſten liegende Anſicht ſchon ſehr früh gehabt zu haben, dieſer Körper ſei eine Verbindung von Schwefel mit Alkali; doch finde ich ſie erſt bei Stahl klar ausgeſprochen. In dem Specimen Becherianum (1702) definirt er: Hepar sulphuris, i. e. sulphur alcalico sali annexum; in ſeiner Schrift von dem sulphure (1718) nennt er ſie auch ſulphurirtes Alkali oder geſchwefeltes Salz. Die Chemiker aus der Zeit der Phlogiſtontheorie halten ſich viel dabei auf, wie das Alkali ſich mit dem (vermeintlich aus Schwefelſäure und Phlogiſton beſtehenden) Schwefel vereinige, ohne ſein Phlogiſton zu verjagen. Boerhave erklärt ſich den Vorgang in ſeinen Elementis Chemiae (1732) folgendermaßen: Alcali fixum, igne actuosum, sulphuri, per ignem fuso, per intima mistum, extrahit inde acidum, sibi unit. Mox natura sulphuris resoluta in sua duo separata principia. Atque oleum (das Brennbare, Phlogiſton) hic non manet seorsum, sed unitum intime sali alcalino et acido, ut orta ita sit subito mirus sapo; acido, alcali et oleo constans. (Die Schwefelleber heißt auch in dem 18. Jahrhundert manchmal Schwefelſeife. Auch bei den erſten Antiphlogiſtikern galten die Schwefellebern als Verbindungen von Schwefel mit Alkalien oder Erden; in der antiphlogiſtiſchen

Nomenclatur (1787) erhielten für sie den Namen sulfures alcalins oder terreux. Daß sich durch Säuren aus ihnen nicht bloß Schwefel, sondern auch Schwefelwasserstoff abscheide, erklärte man sich durch die Annahme, es werde auch Wasser zersetzt. Berthollet namentlich behauptete in seiner Statique chimique (1803), die Verbindungen des Schwefels mit Alkalien können nur im wasserfreien Zustande bestehen, mit Wasser aber bilde sich hydrothionsaures und schwefelsaures Alkali. Nach der Entdeckung, daß die Alkalien Oxyde seien (1807), wurde es von Interesse zu wissen, ob in der Schwefelleber Schwefelkalium oder Schwefelkali enthalten sei; die Frage blieb lange ohne ernstliche Beantwortung, bis Vauquelin (1817) es wahrscheinlich zu machen suchte, daß in den bei hoher Temperatur gebildeten Schwefelalkalien das Metall des Alkali's, und nicht das Alkali selbst, enthalten sei. In demselben Jahre untersuchte Gay-Lussac, wie die Einwirkung des Schwefels auf Alkali dieses theilweise desoxydirt; Berzelius' Untersuchung über diesen Gegenstand (1821) vollendete sodann die Begründung unserer jetzigen Ansichten darüber. Schwefelkali (Schwefelleb

---

Die wissenschaftliche Erkenntniß des Natrons als eines eigenthümlichen Laugensalzes geht von der Untersuchung des Kochsalzes aus, aber lange vorher war man bereits mit der Soda bekannt, die viele Jahrhunderte hindurch von der Pottasche nicht unterschieden wurde. Was man von der Soda in früheren Zeiten wußte, haben wir hier zuerst zu untersuchen. Natron.

Der älteste Namen, unter welchem diese Substanz Erwähnung findet, ist der, aus welchem durch wenig Veränderung unsere heutige Bezeichnung Natron hervorgegangen ist. In den Büchern des alten Testaments wird eine Substanz unter dem Wortlaute neter genannt, welche zum Reinigen diente, und schwerlich etwas Anderes als unser Natron war. Dieses Wort ist es, womit Salomo einen Körper bezeichnet, der mit Essig aufbraust, und welches Luther im Deutschen durch Kreide wiedergegeben hat (vergl. Seite 8 des III. Theils). Dieselbe Substanz wird ausführlicher von griechischen Schriftstellern als *νίτρον*, von lateinischen als nitrum beschrieben. Kohlensaur Natron. Früheste Kenn desselben. Ueber das alt der Alten.

Man ist jetzt darüber einig, daß unter dem letzteren Namen, womit wir seit längerer Zeit schon den Salpeter bezeichnen, dieses Salz von den Alten nicht gemeint wurde, obgleich viele frühere Ausleger des Plinius,

Von das nitrum der Alten.

welcher hauptſächlich über die Eigen[redacted]en des nitrum berichtet, dies behaupteten, und die Abweichungen in den Eigenſchaften einfach dadurch zu erklären ſuchten, der Salpeter der Alten ſei noch etwas beſſer geweſen, als der unſrige. Nitrum nostrum, quod sal petrae nominamus, le Salpêtre, idem plane est cum veterum nitro, sed aliquando tamen inferioris notae, meinte Harbouin. — Wir wollen die Eigenſchaften des nitrum der Alten etwas genauer durchgehen.

Dioskorides handelt in ſeiner Schrift über die Arzneiſtoffe, nachdem er die Salze im Allgemeinen beſprochen hat, von folgenden Subſtanzen nach einander: περὶ ἄνθους ἁλός (über die Blume des Salzes, und Plinius nennt dieſen Körper eben ſo florem salis), περὶ νίτρου (vom Nitrum), περὶ ἀφροῦ νίτρου (über den Schaum des Nitrums, spuma nitri ſagt Plinius wieder in wörtlicher Ueberſetzung), ſodann über gebrannten Weinſtein, gebrannten Kalk, Gyps und Aſche vom Weinſtock. Er ſpricht alſo von den alkaliſchen Subſtanzen in Einer Zuſammenſtellung. — Plinius ſpricht von den drei erſteren Subſtanzen gleichfalls in dem Abſchnitte, wo er die Salze abhandelt.

Am kürzeſten iſt Dioskorides über die von ihm ausſchließlich als νίτρον bezeichnete Subſtanz: *Νίτρον προκριτέον τὸ κοῦφον, καὶ ῥοδωπὸν ἢ λευκὸν τὴν χρόαν, κατατετρημένον, οἱονεὶ σκογγῶδές τι· τοιοῦτον δέ ἐστι ἐκ τῶν Βουνῶν. Δύναμιν δὲ ἔχει μετασυγκριτικήν.* (Vorzuziehen iſt das Nitrum, wenn es leicht und röthlich oder weiß von Farbe iſt, löchrig, ſchwammig. So iſt das von den Bunern [*Βουνῶν* iſt ein Wort, über deſſen Bedeutung man ungewiß iſt; nach Plinius wohnte in Illyrien eine Völkerſchaft dieſes Namens. Es hat eine metaſynkritiſche Wirkung.) Plinius beginnt ſeinen Bericht über das nitrum damit, daß er ſagt, es unterſcheide ſich nicht viel von dem Salz, aber er fügt auch gleich hinzu, daß die Meiſten nichts Rechtes über das nitrum wiſſen. Nach ihm wird es in geringer Menge in Thracien aus Holzaſche gemacht (vergl. bei Pottaſche Seite 5), das beſte und meiſte aber komme aus Macedonien, wo ein lacus nitrosus ſei, auf welchem das nitrum zur Zeit der größten Hitze aufſchwimme. Beſſeres, aber ſchlechteres, werde in Aegypten gemacht, gerade wie das Kochſalz, nur daß man zur Bereitung des nitrum Nilwaſſer, zur Bereitung des Kochſalzes Meerwaſſer anwende. — Dies Alles läßt ſich ſehr wohl verſtehen, wenn man annimmt, das nitrum ſei Soda oder Pottaſche ge-

weſen. Dioskorides' Mittheilung erinnert an die illyriſche Pottaſche, Ueber das alt der Alten.
Plinius ſpricht von den Natronſeen, und erzählt einen falſchen Bericht nach, worin ſtatt des Waſſers aus den ägyptiſchen Natronſeen Nilwaſſer genannt wird. Nur für Soda konnte die künſtlich gewonnene Pottaſche ausgegeben werden.

Ganz daſſelbe wird von Dioskorides über die Herkunft der Subſtanz berichtet, die bei ihm als ἄνθος ἁλός, bei Plinius als flos salis bezeichnet wird. Ἁλὸς δὲ ἄνθος καταῤῥεῖ μὲν τῷ Νείλῳ ποταμῷ· ἐφίσταται δὲ λίμναις τίσι, ſagt der erſtere (die Blume des Salzes fließt auf dem Nil herab; ſie ſchwimmt aber auch auf einigen Gewäſſern). Daſſelbe theilt Plinius mit, der indeß hinzu fügt, flos salis ſei von dem gewöhnlichen Salze ganz verſchieden. Der Schaum des nitrum, ἀφρὸς νίτρου, spuma nitri, hatte nach Dioskorides' ausdrücklicher Ausſage mit dem nitrum gleiche Eigenſchaften, und Plinius bezeichnet damit nur die beſte Sorte nitrum.

Es ſtellt ſich klar heraus, daß nitrum, flos salis und spuma nitri verſchiedene Arten Einer Subſtanz oder mindeſtens im höchſten Grade ähnliche Subſtanzen waren; als charakteriſtiſche Eigenſchaften, welche über die Natur des fraglichen Körpers keinen Zweifel laſſen, werden folgende angegeben.

Zuerſt, daß das nitrum kein Salpeter war, beweiſt Plinius' Angabe, daß es im Feuer kein beſonderes Verhalten zeigt; igni non exsilit nitrum, das nitrum zerkniſtert nicht im Feuer, ſagt er in Beziehung darauf, daß ihm das Zerkniſtern des Kochſalzes bekannt war, allein die Feuererſcheinung, welche hätte beobachtet werden müſſen, wenn nitrum Salpeter geweſen wäre, hätte ſicher Erwähnung gefunden.

Dem nitrum wurde manchmal Pottaſche ſubſtituirt, mit welcher alſo das erſtere gleiche Eigenſchaften gehabt haben muß. Dies geht auch noch daraus hervor, daß nitrosus bei Plinius genau das bedeutet, was wir jetzt mit alkaliſch ausdrücken; z. B.: Cinis (faecis vini, gebrannter Weinſtein) nitri naturam habet easdemque vires, oder: Cremati roboris cinerem nitrosum esse, certum est. Deshalb ſind aquae nitrosae bei den Alten nicht als ſalpeterhaltige Waſſer, ſondern als alkaliſche zu verſtehen (vergl. II. Theil, Seite 52).

Die als flos salis und als nitrum benannten Subſtanzen fühlten (in Waſſer gelöſt) ſich fettig an. Dioskorides ſagt, das ἄνθος ἁλός ſei vorzuziehen, wenn es ὑπολίπαρον, etwas fett, ſei; Plinius,

Von dem nitrum der Alten.

dasjenige ſei das beſte, welches ſich wie Oel anfühle (optimum, quod olei quamdam pinguitudinem reddit. Est enim etiam in sale pinguitudo, quod miremur). Und ebenſo ſagt er von dem nitrum, ſeine fettige Beſchaffenheit, olei natura, wirke bei Hautkrankheiten (olei natura intervenit, ad scabiem animalium utilis). Die Fettigkeit im Anfühlen wurde ſogar als ein Kennzeichen der Güte betrachtet, wie aus Plinius' Angabe hervorgeht: Cinis (faecis vini) nitri naturam habet, easdemque vires, hoc amplius, quo pinguior sentitur. Dieſelbe Eigenſchaft, ſich fettig anzufühlen, welche den ätzenden Alkalien noch in weit höherem Grade zuſteht, leitete noch ſiebzehn Jahrhunderte ſpäter zu der Annahme eines beſonderen Beſtandtheils in ihnen, welchen man faſt ebenſo bezeichnete, wie Plinius in ſeiner Stelle: Est in sale (nitroso) pinguitudo. (Vergl. die Anſichten über das acidum pingue, Seite 35 des III. Theils.)

Die charakteriſtiſchen Eigenſchaften des nitrum ließen ſich durch Behandlung mit Kalk verſtärken, ſo daß man hierdurch verfälſchtem nitrum die Wirkſamkeit von reinem geben konnte. Plinius' Stelle: Adulteratur in Aegypto calce; deprehenditur gustu. Sincerum enim facile resolvitur, adulteratum pungit (beißt auf der Zunge), erklärt ſich ſo ſehr genügend; reine Soda löſt ſich vollſtändig und leicht, ſolche aber, die verfälſcht (mit erdigen Subſtanzen verſchlechtert und durch Behandlung mit Kalk wieder wirkſamer gemacht) wurde, nur theilweiſe, und iſt ätzend.

Was als flos salis und als nitrum bezeichnet wird, verbindet ſich mit Oel; die Salbenfabrikanten bedienten ſich nach Plinius des erſteren vielfach, wie dieſer irrthümlich meint, nur zur Färbung (Unguentarii propter colorem eo maxime utuntur), wobei er dem Dioskorides nachſchreibt (*ἁλὸς ἄνθος μίγνυται καὶ ἐμπλάστροις καὶ μύροις εἰς χρῶσιν*). Ebenſo wurde die als nitrum bezeichnete Art nach Plinius' wiederholten Ausſagen mit Oel verbunden angewandt, aber auch ohne Zuſatz von Oel brauchte man das nitrum in den Badeanſtalten (in balineis utuntur [nitro] sine oleo). Eine Confuſion in Beziehung darauf, wie ſich flos salis mit Oel verbindet, hat Plinius verurſacht, indem er (offenbar auf des Dioskorides' Stelle: *ἔτι τὸ ἀκέραιον [ἁλὸς ἄνθος] ἐλαίῳ συναντᾶται μόνον· τὸ δὲ δολωμένον δὲ ἐκ μέρους καὶ ὕδατι* ſich beziehend) ſagt: verus (flos salis) non nisi oleo resolvatur, das reine flos salis löſe ſich nur in Oel auf. Mit ihm in Uebereinſtimmung haben denn die Späteren des Dioskorides Stelle ſo ausgelegt, als ob

ἅλός sich nur in Oel, und nur das verfälschte theilweise (so Ueber das nitrum der Alten.
lscht sei) in Wasser löse. Hätte Dioskorides dies gesagt,
richtig, so wäre eine Bestimmung dessen, was ἁλὸς ἄνθος
h. Allein seiner Mittheilung, obwohl sie gerade nicht die al-
e ist, scheint mir vollkommen ungezwungen der Sinn unter-
ı zu können: Außerdem löst sich allein das unverfälschte
in Oel; das verfälschte auch theilweise in Wasser. Die bei-
he sind alsdann ganz wahr; das in Rede stehende Alkali war
nter den ihm irgend vergleichbaren Substanzen, womit die
ınnt waren, welches sich mit Oel vereinigt, und das unreine
›ings theilweise in Wasser. Sonderbar ist allerdings die Satz-
velcher ein Gegensatz gefunden werden kann, der nicht, ohne
ı vernichtet würde, zugelassen werden darf, allein solches Zu-
ı und Gegeneinanderstellen nicht zusammengehöriger Anga-
esem Schriftsteller nicht selten, und bei der Unvollkommen-
enntnisse, die ihm die Bedeutung eines solchen Gegensatzes
n lassen konnte, sehr erklärlich.

stige Eigenschaften werden bei Plinius noch folgende an-
s salis ist anwendbar, um die Haare zu vertilgen. Das ägyp-
›en bemerkt, verfälschte) nitrum wird in verschlossenen Ge-
kt, weil es sonst zerfließt (Aegyptium in vasis picatis [af-
iquescat). Es wird viel zur Glasbereitung gebraucht. In
›d es zur Einbalsamirung benutzt. Es erhöht die grüne Farbe
anzen (olera viridiora reddit, sagt Plinius, und der bald
ende Apicius: Omne olus smaragdinum fiet, si cum
ur). Es läßt sich mit Schwefel vereinigen (vergl. bei Schwe-
e 20).

lem diesem war das nitrum wie der flos salis und die spuma
als Soda oder Pottasche; vornehmlich scheint es die erstere
in, da stets bei der Angabe seiner Herkunft die Gewinnung
ı=) Seen in erster Linie erwähnt, von der Bereitung aus
r immer als von einer Erkünstelung gesprochen wird. Neh-
an, daß das nitrum der Alten Soda oder Pottasche war,
Alles, was uns darüber von ihnen zugekommen ist, auf
gendste, und viele Anwendungen, welche noch jetzt gemacht
ıen schon damals versucht. Wie z. B. jetzt noch Manche die

der das nitrum der Alten.

(sehr alkalische) Tabaksasche als Zahnpulver benutzen, so wurde schon damals das nitrum zum Reinigen der Zähne angewandt (nigrescentes dentes crematum dentifricio ad colorem reducit, sagt Plinius).

Noch in dem 4. Jahrhundert bedeutete nitrum nur kohlensaures Alkali; Hieronymus, welcher damals Commentarien zu der heiligen Schrift schrieb, erwähnt desselben: Nitrum a Nitriá provincia (in Aegypten), ubi maxime nasci solet, nomen accepit. — — Hanc (speciem salis) indigenae sumentes servant, et ubi opus exstiterit, pro lomento utuntur. — — Crepitat autem in aqua quomodo calx viva, et ipsum quidem disperit, sed aquam lavationi habilem reddit, cujus natura cui sit apta figurae, cernens Salomon ait: Acetum in nitro, qui cantat carmina cordi pessimo. Acetum quippe si mittatur in nitrum, protinus ebullit. Synesius, welcher zu derselben Zeit lebte, stellt in seinem Commentar zu des angeblichen Demokrit's Werken die Auflösung von nitrum mit der Auflösung von gebranntem Weinstein zusammen: τὰ γὰρ λυτικὰ τῶν σωμάτων προςειςήνεγκεν ὕδωρ νίτρου καὶ ὕδωρ φέκλης (als Auflösungsmittel der Körper hat er [Demokrit] das Wasser von Nitron und das Wasser von Weinstein beigebracht).

Verwechselung des Natrons mit dem Kali

Die Soda war also, unter dem Namen Nitrum, den Alten bekannt, allein sie wurde von der Pottasche nicht als eine verschiedene Substanz getrennt. Lange Zeit hindurch hielt man diese beiden Alkalien für identisch, höchstens für unterschieden als Varietäten, wie man auch das kohlensaure Kali aus dem Weinstein als verschieden von dem aus Holzasche bereiteten ansah. So sagt Geber, außerdem auch noch den milden Zustand mit dem kaustischen verwechselnd, in seiner Schrift de investigatione magisterii: Sal Alcali fit ex soda dissoluta, et per filtrum distillata et cocta ad tertiam, et descendet sal in tempore ad fundum vasis in modum cristalli, et est praeparatum. Similiter Sal Alcali apud aliquos sic praeparatur. Accipiunt cineris clavellati u. s. w., und hier giebt er die Seite 10 mitgetheilte Vorschrift für die Bereitung des Aetzkali's. So verwechseln alle Chemiker bis in den Anfang des 18. Jahrhunderts die Soda mit der Pottasche und noch Boerhave in seinen Elementis chemiae (1732) unterscheidet sie nicht, obgleich er sehr wohl weiß, daß Salze verschieden sind, welche derselben Säure und seiner Meinung nach demselben Alkali ihre Entstehung verdanken. Er hebt die Verschiedenheit zwischen dem Glaubersalz und dem tartarus vitriolatus hervor, quum ta-

men utrique nati supponantur ex eodem acido et alcali. Er erklärt sich das in der Art, daß ein Unterschied sei zwischen den künstlich gebildeten Salzen, und den natürlich vorkommenden, aus welchen man die Säuren und Alkalien gewinnen könne, welche zur Hervorbringung der ersteren Anlaß geben; insignem semper esse diversitatem inter sales ita (künstlich) natos, et inter naturales illos sales, qui praebuerant illa acida (welche mit den Alkalien Salze bilden). Verwechselung des Natrons mit dem Kal

Die Erkenntniß des Natrons als eines eigenthümlichen, von dem in der Pottasche enthaltenen verschiedenen, Alkali's geht von der Untersuchung des Kochsalzes aus. Ueber die Geschichte dieser Substanz wurde bereits gehandelt bei der Berichterstattung über die Erkenntniß der Chlorverbindungen (Seite 345 des III. Theils), welche sich gleichfalls von dem Kochsalz ableitet; hier habe ich nur Einiges über die Untersuchungen der Basis des Kochsalzes anzugeben. Mit der Wahrnehmung, daß durch die Vereinigung von Säure und Alkali salzartige Verbindungen entstehen (vergl. Seite 61 ff. des III. Theils), kam man auf die Vermuthung, auch in dem Kochsalz müsse neben der Salzsäure, welche man schon früher auszutreiben gelernt hatte, ein alkalischer Körper enthalten sein. N. Lemery meinte 1675, das Kochsalz entstehe durch die Einwirkung einer Säure auf steinige Substanzen (vergl. Seite 75 des III. Theils), und das Steinige verhalte sich hier wie ein Alkali (or la pierre est un alkali). Boerhave im Gegentheil lehrte 1732 ganz bestimmt, in dem Kochsalz sei kein Alkali; de sale marino nemo mortalium hucusquam per ullum experimentum cognitum dedit vel unum granum Alcali fixi. Erhitze man Kochsalz stark mit Thon, so werde Salzsäure ausgetrieben, aber aus dem Rückstande ziehe Wasser kein Alkali aus. Natron. Erkenntniß e eigenthümlich Alkali's im Kochsal

Dieser Gegenstand schwebte lange im Dunkeln, obgleich man verschiedene Salze des Natrons, welche aus Kochsalz dargestellt waren, und ihre Abweichung von den Salzen, zu deren Bereitung Pottasche verwendet worden war, kannte. Der würfelförmige Salpeter, welcher bei der Bereitung des Königswassers durch Destillation des Kochsalzes mit Salpetersäure entsteht, war von dem gewöhnlichen, das Glaubersalz von dem tartarus vitriolatus, das sal febrifugum Sylvii in arzneilicher Beziehung von dem Kochsalz unterschieden worden, ohne daß das in dem letzteren enthaltene Alkali erkannt worden wäre. Großen Antheil daran, daß

Natron [illegible] eines [illegible] Alkalis im Kochsalz.

so lange über diesen Gegenstand Nichts bekannt wurde, hatte die Unsicherheit in Bezug darauf, was eine chemische Verbindung eigentlich ist, was man als ihre Bestandtheile anzusehen hat, der irrige Glaube vieler Chemiker noch im 17. Jahrhundert. Bildung einer Verbindung sei Schaffung eines neuen Körpers, in welchem nähere Bestandtheile nicht anzunehmen seien, Ausziehen eines Bestandtheils sei Schaffung eines neuen Körpers, der in der früheren Verbindung noch nicht existirt habe. Nach der Aufklärung dieses Gegenstandes, mit dem Eindringen richtigerer Begriffe über Verbindung und Bestandtheile, wurde auch der alkalische Bestandtheil des Kochsalzes bald genauer erforscht.

Derjenige Chemiker, welcher zuerst in dem Kochsalz einen Gehalt an Alkali erkannte, welches von dem gewöhnlichen Kali verschieden ist, war Stahl. Die ausführlichste Mittheilung, die er darüber gemacht hat, findet sich in dem Specimen Becherianum (1702). Er sagt hier: Nativum alcali (solches, welches nicht erst durch Verbrennung entstanden ist) nusquam datur, nisi in sale communi, nempe materia illa, quae huic corpus praebet. Demonstratur, si sal commune miscetur cum spiritu bono vitrioli aut nitri. Utrinque prodit spiritus salis; residuum in retorta est sal novum ex acido vitrioli aut nitri et hoc corpore fixo conflatum. Unde, si acidum illud vitrioli aut nitri ab hoc corpore iterum avellatur, remanet alcalinum salinum corpus. Coincidit hoc cum alcali puro artificiali, 1) quod in aquis et per deliquium solvatur, 2) in igne quoque prompte fluat, 3) sulphur minerale solvat. 4) tam in igneo quam in aqueo fluore, pinguia etiam alia pari modo solvat. Differt ab isto 1) quod nativum sit, 2) quod cum acidis aliam figuram crystallorum pariat, et aliam solubilitatem in aqua, alium quoque habitum ad fusionem in igne inferat.

Hiernach hat Stahl die Basis des Kochsalzes als ein eigenthümliches Alkali recht wohl gekannt; er scheint es im ätzenden Zustande gesehen zu haben, da er davon spricht, daß es Feuchtigkeit aus der Luft anziehe. Die Methode, das Kochsalz mittelst Schwefel- oder Salpetersäure zu zerlegen (das Aetznatron erhielt er wahrscheinlich durch starkes Erhitzen des salpetersauren Natrons) wird von den zunächst folgenden Chemikern, welche die Untersuchung der Kochsalzbasis beschäftigte, gleichfalls angewandt. Aber Stahl giebt in keiner Weise an, wie man die Schwefel- oder Salpetersäure von der Basis, mit welcher sie sich unter Austreibung

der Salzsäure verbinden, wieder trennen soll. Diese Basis unterscheidet er von der aus Holzasche zu gewinnenden richtig in Beziehung darauf, daß ihre Salze eine Verschiedenheit in der Krystallform, Löslichkeit und Schmelzbarkeit haben; er scheint bei diesen Angaben besonders schwefelsaures Kali und Glaubersalz, gewöhnlichen Salpeter und salpetersaures Natron vor Augen gehabt zu haben.

Natron. Erkenntniß eines eigenthümlichen Alkali's im Kochsalz.

Diese Mittheilung blieb indeß ganz unbeachtet, und Stahl selbst kam später nie wieder darauf weitläufiger zurück. In seiner 21 Jahre später, als das Specimen Becherianum (1723), gedruckten »ausführlichen Betrachtung und zulänglichem Beweis von den Salzen, daß dieselben aus einer zarten Erde mit Wasser innig verbunden bestehen«, äußerte er über diesen Gegenstand nur ganz kurz, daß »in dem Kochsalz eine bisher wenig bedachte salzichte Art alkalischen Geschlechts« enthalten sei.

Bald darauf bewies Duhamel durch offen mitgetheilte Versuche, welche einem jeden Chemiker die Prüfung seiner Aussprüche möglich machten, die Eigenthümlichkeit der Kochsalzbasis. Er sprach zuerst 1735, bei Gelegenheit einer Abhandlung über den Salmiak, aus, daß er die Basis in dem Kochsalze für ein Alkali halte. Was ihn zu dieser Ansicht führte, war die Betrachtung, daß diese Basis nicht wohl eine Erde sein könne, da sie sonst wohl, wie die Basis des Alauns, durch Pottasche niedergeschlagen werden müsse. In dem folgenden Jahre, 1736, legte er der Akademie eine vollständige Arbeit sur la base du sel marin vor, in welcher zuerst die besondere alkalische Natur dieser Substanz für jeden Unbefangenen außer Zweifel gesetzt wurde. Duhamel's Untersuchung beginnt damit, festzusetzen, ob die Basis erdiger Natur sei. Er verneint dies; zwar erhalte man, wenn man eine Auflösung von Weinsteinsalz zu einer Lösung von käuflichem Kochsalz setze, einen weißen erdigen Niederschlag, aber dieser könne nicht die Base sein, denn er gebe, mit Salzsäure wieder vereinigt, kein Kochsalz, und sei in zu geringer Menge vorhanden; die durch Zusatz von Weinsteinsalz gereinigte Salzlösung gebe aber bei dem Abdampfen ein sehr schönes Kochsalz, welches von Neuem aufgelöst, nun nicht mehr durch den Zusatz von Weinsteinsalz getrübt werde. In dem Glaubersalz, welches man durch Destillation des Kochsalzes mit Vitriolöl erhalte, müsse dieselbe Basis wie in dem ersteren enthalten sein; auch dieses, und namentlich das Epsomer Glaubersalz (war größtentheils Bittersalz), gebe mit Weinsteinsalz einen erdigen Niederschlag, allein dieselben Gründe

Natron. Vermuthlich eines gemeinſchaftlichen Alkali's im Kochſalz.

wie vorhin beweiſen auch hier, daß dieſer Niederſchlag nicht die Baſis des Glauberſalzes ſei. Er verſuchte dieſe Baſis von der Salzſäure zuerſt durch Erhitzen mit brennbaren Subſtanzen zu befreien, und glühte Kochſalz mit Kohle, Eiſenfeile und thieriſchen Subſtanzen, aber ohne Erfolg. Darauf ſchlug er einen anderen ſehr ſinnreichen Weg ein, der vielleicht auch ſchon von Stahl verſucht worden war, und in ähnlichen Fällen ſpäter noch oft befolgt wurde. Er verwandelte das Kochſalz in Glauberſalz, und ſuchte nun die Baſis von der jetzt mit ihr verbundenen Schwefelſäure zu befreien. Zu dem Ende glühte er das Glauberſalz mit Kohle, und erhielt ein hepar sulphuris; dieſes zerſetzte er mit Eſſig, filtrirte den niedergeſchlagenen Schwefel ab, dampfte das Filtrat ein, und calcinirte es. Der Rückſtand mußte die Baſis des Kochſalzes ſein, car en effet, fragt Duhamel, que pourrait il m'être resté autre chose?

Er verſuchte darauf, die Baſis auf einem weniger umſtändlichen Wege darzuſtellen. Er behandelte alſo Kochſalz mit Salpeterſäure, bis es ganz in cubiſchen Salpeter verwandelt war. Dieſen verpuffte er mit Kohlenpulver, laugte den Rückſtand aus, und erhielt daſſelbe Alkali, wie nach der vorhergehenden Methode.

Von der Subſtanz, welche er ſo dargeſtellt hatte, urtheilte er, ſie ſei ein Alkali, aber doch von dem Weinſteinſalz verſchieden. Von den Erden unterſcheide ſie ſich durch ihre Löslichkeit in Waſſer, und dadurch, daß ſie nicht durch Weinſteinſalz gefällt werde, von dem letzteren dadurch, daß ſie kryſtalliſire, und daß ſie nicht zerfließe, ſondern im Gegentheil verwittere. Sie ſei dagegen identiſch mit dem ägyptiſchen Natrum und der ſpaniſchen Soda, welche beide letzteren Körper indeß gewöhnlich noch Kochſalz enthalten. Duhamel wirft hier noch die Frage auf, ob der Gehalt der Natrum- und Sodapflanzen, die ſie nahe an der See wachſen, nicht auf einer Zerſetzung des Seeſalzes beruhen möge, ohne indeß damals ſchon ſie poſitiv zu bejahen. – Daſſelbe Alkali findet ſich indeß nach ihm auch in dem Borax denn aus dieſem könne man mittelſt Schwefelſäure Glauberſalz machen und Spuren davon habe er auch in dem Kali und in dem Laugenſalz entdeckt.

Dieſe [illegible] Ansicht von Duhamel, daß das verſchiedene [illegible] Natron, Kali, Laugenſalz, Soda, [illegible] Zerſetzung des Kochſalzes [illegible] ſei, wurde [illegible] Marggraf, der [illegible] Verſuchen

rer Zeit zu rechnen sind, und welche später als Duhamel sich mit diesem Gegenstande beschäftigten, über ihn urtheilten. So meinte Pott in den Denkschriften der Berliner Akademie 1740, die Basis des Kochsalzes sei kein Alkali, und Duhamel's Beweisführung unrichtig. Pott war durch die vorgefaßte Meinung verblendet, daß Alkali nur durch Verbrennung entstehen könne, und durch die falsche Ansicht, was Alkali sei, müsse Kali sein. So bewies er denn sehr richtig, daß in dem Kochsalz kein Kali enthalten ist, allein er glaubte damit zugleich die Abwesenheit von Alkali bewiesen zu haben. Er meinte, Duhamel's angebliche Zerlegungen beweisen nicht, daß das zuletzt dargestellte Alkali wirklich in dem Kochsalz enthalten war, denn sie seien zu complicirt. Pott hielt für die Basis des Kochsalzes die Erde, welche man aus der Mutterlauge dieses Salzes durch Kali niederschlagen könne. Diese Erde gebe nämlich mit Vitriolsäure ein eben solches Glaubersalz, wie das Kochsalz. Diese Verwechselung des Bittersalzes mit dem Glaubersalz war damals sehr gewöhnlich, und täuschte noch lange die Chemiker in Hinsicht auf die Natur der Basis des letzteren. Auch von denjenigen, welche ein Alkali im Kochsalz anerkannten, gestanden damals mehrere zu, auch eine Erde sei noch als wesentlicher Bestandtheil darin; so H. Brandt in den Schriften der Stockholmer Akademie für 1743.

Natrons Erkenntniß eigenthüml. Alkali's im Kochs

Pott's Behauptungen widerlegte Marggraf, welcher seine Versuche über die Darstellung und die Eigenthümlichkeit der Kochsalzbasis 1758 und 1759 der Berliner Akademie mittheilte. Seine Methoden der Darstellung sind die schon von Duhamel angewandten, mit der Abänderung der einen, daß er das salpetersaure Natron nicht aus Kochsalz mit Salpetersäure, sondern durch Vermischen von Glaubersalzlösung mit salpetersaurem Kalk bereitete. Als unterscheidende Merkmale des Kali's und der Kochsalzbasis betrachtete auch Marggraf das verschiedene Verhalten gegen die Feuchtigkeit der Luft, und die Verschiedenheit der Salze; als neue fügte er hinzu, daß die Kochsalzbasis der Flamme eine gelbe, das gewöhnliche Alkali aber eine bläuliche Farbe mittheile. Im Uebrigen sei die Uebereinstimmung zwischen ihren chemischen Wirkungen fast vollkommen.

Die besseren Chemiker überzeugten sich jetzt allmälig von der Natur der Kochsalzbasis; einige zwar ließen sich noch durch den gewöhnlichen Gehalt des Salzes an Bittererde und durch die Verwechselung der Krystall-

Natron [illegible] eines [illegible] Alkali's [illegible] Kochsalz.

gestalt des Bittersalzes mit der des Glaubersalzes verleiten, die Bittererde für jene Basis oder wenigstens für einen Bestandtheil derselben zu halten. Das letztere that z. B. Wenzel in seiner Einleitung in die höhere Chemie (1773), ebenso Osburg (vergl. Theil III, Seite 57 u. 59), und ein Italiener Lorgna, von welchem ein Aufsatz über diesen Gegenstand in dem Journal de Physique (1786) enthalten ist, wollte wirklich aus Einem Loth krystallisirter Kochsalzbasis Eine Drachme und 15 Gran Bittererde erhalten haben, und durch wiederholtes Auflösen und Eintrocknen der krystallisirten Soda solle sie sich fast ganz in Bittererde verwandeln.

Der Ungrund solcher Behauptungen wurde indeß jetzt schon allgemein erkannt, und gleichzeitig eine andere Frage entschieden, welche diejenigen mehrfach beschäftigt hatte, die schon längere Zeit die Kochsalzbasis als ein Alkali anerkannt hatten. Diese Frage war, inwiefern diese Basis von der Pottasche verschieden sei, und ob diese beiden Substanzen sich in einander umwandeln lassen. Zu dieser Meinung leitete z. B. die Entdeckung, daß aus dem kohlensauren Kali, wenn man mildes flüchtiges Laugensalz darüber abzieht, Krystalle gewonnen werden können, welche nicht zerfließen, Säuren unter Aufbrausen neutralisiren, und insofern den Sodakrystallen ähnlich sind. So meinte auch Baumé in seiner Chymie experimentale et raisonnée (1773), in verschlossenen Gefäßen brenne sich der Weinstein theilweise zu Soda, da das Phlogiston hier nicht entweichen könne, dessen Zutritt zu der Pottasche diese in Soda verwandele, und bald darauf wollte Sage die Pottasche durch Verbindung mit der Mutterlauge des vitriolisirten Weinsteins, wenn diese einen besonderen fetten Stoff enthalte, in Soda, und die letztere, nach ihrer Verbindung mit Schwefelsäure durch Behandlung mit der Mutterlauge des Salpeters, in Pottasche verwandelt haben. Guyton de Morveau unterzog sich der Mühe, diese Behauptungen experimentell zu widerlegen. Doch gab noch 1782 die [illegible] als Preisfrage auf, zu entscheiden, ob vegetabilisches [illegible] Alkali [illegible] oder nur als Varietäten unterschie[illegible] [illegible] die besten Mittel aufzufinden, [illegible]

[illegible]

durch Verbrennung von Seeſtrandpflanzen gewonnenen Soda identiſch ſei. Daß dieſes Alkali indeß zu Säuren weniger Affinität habe, als das in der Pottaſche enthaltene, wurde auch bald erkannt. Hagen in Königsberg hatte ſchon 1768 (in ſeinen »Betrachtungen über die Herkunft des vegetabiliſchen Laugenſalzes«) gefunden, daß aus einer Auflöſung von Glauberſalz, die mit Pottaſche vermiſcht wird, zuerſt vitrioliſirter Weinſtein und dann mineraliſches Alkali anſchießt. Nach einer Abhandlung des Dr. Donald Monro über Mineralwaſſer, welche in den Philosophical Transactions für 1772 erſchien, hatte Cavendiſh damals ſchon allgemein erkannt, daß das Kali eine größere Affinität zu den Säuren hat, als das Natron, und Bergman ſetzte ſpäter in ſeiner Schrift über Wahlverwandtſchaft dieſen Punkt außer allen Zweifel. Natro

Bevor wir in dieſer Berichterſtattung weiter fortfahren, wollen wir Einiges über die Benennung des in dem Kochſalz enthaltenen Alkali's einſchalten.

Bei den Alten wurden kohlenſaures Kali und Natron nicht als verſchiedene Arten unterſchieden; die Aegypter, welche natürlich vorkommendes kohlenſaures Natron kannten und auch wohl aus der Verbrennung von Seepflanzen ein mit dieſem übereinſtimmendes Product erhielten, nannten dieſe alkaliſche Subſtanz mit einem Wortlaut, welchen die Griechen durch *νίτρον*, die Lateiner durch nitrum wiedergaben, und das Wort Natron, welches erſt ſeit dem 15. Jahrhundert etwa in Europa gebräuchlich iſt, hat hiervon ſeinen Urſprung, und ging auf natürliches oder durch Verbrennung von Pflanzen erhaltenes kohlenſaures Alkali. Auch die arabiſchen Schriftſteller bezeichnen dieſes manchmal noch als Nitrum, häufiger aber als Kali. Nach der Meinung der meiſten Sprachkundigen verſtanden die Araber unter Kali oder Alkali zunächſt die Pflanzen, durch deren Verbrennung ſie die eben erwähnte Subſtanz erhielten, und dann auch dieſe ſelbſt. Der Ausdruck Alkali ſelbſt kommt zuerſt in den (lateiniſchen Ueberſetzungen der) Schriften Geber's vor. Eben daſelbſt findet ſich zuerſt, und weſentlich ganz daſſelbe bedeutend, das Wort Soda gebraucht (vergl. Seite 28). Natrum, Kali und Soda bezeichneten alſo damals ganz daſſelbe, fixes Alkali überhaupt; und die verſchiedenen Namen bezeichneten nur verſchiedene Varietäten, etwa ſo, wie man jetzt Weinſteinſalz und Pottaſche unterſcheidet. Außerdem wird aber auch in den Schriften der Araber das fixe kohlenſaure Alkali häufig als Bauracon oder Benennungen Natrons und Kali's.

nnungen des ons und des Kali's.

Baurach bezeichnet; diesen Namen erhielt auch der Borax, welchen man zuerst für ein unreines Natron ansah, und bei den Europäern führte er ihn ausschließlich (vergl. Seite 339 des III. Theils).

Die Araber brachten die Benutzung der Sodapflanzen nach Spanien, und bei den Abendländern wurden dieselben Benennungen, welche jene gegeben hatten, einheimisch, mit den Ausnahmen, daß man die Bezeichnung des Borax mit denen der Alkalien nicht mehr verwechselte, und daß man jetzt unter nitrum stets Salpeter, unter natrum kohlensaures Alkali verstand (vgl. die Geschichte des Salpeters, S. 221 des III. Theils). Das letztere nannte man aber vorzugsweise Kali und Soda; diese beiden Namen bezeichnen im 17. Jahrhundert immer dasselbe (vergl. Seite 25 des III. Theils). Nur bereiteten die Chemiker das Alkali gewöhnlicher aus Asche von Binnenpflanzen und Weinstein, seitdem die Chemie hauptsächlich von den Deutschen, Engländern und Franzosen betrieben wurde, und was man da Alkali nannte, war also gewöhnlich Kali. Dieser letztere Namen blieb auch der Pottasche und dem Weinsteinsalz, als in der Kochsalzbasis ein eigenthümliches Alkali entdeckt wurde, dessen Verschiedenheit von dem Kali darauf aufmerksam machte, daß auch die Soda und das Natrum von diesem verschieden sind. Kochsalzbasis, Soda und Natrum waren die Namen, durch welche dieses Alkali bis 1751 bezeichnet wurde: zu dieser Zeit benannte es Marggraf als fixes mineralisches Alkali, auf sein Vorkommen in dem fossilen Steinsalz hindeutend und im Gegensatz zu dem Weinsteinsalz und der Pottasche, die als fixes vegetabilisches Alkali bezeichnet wurden. Diese Unterscheidung der Alkalien blieb jetzt die allgemein angenommene, obgleich diese Nomenclatur, welche namentlich auch Bergman anwandte, zu großen Weitläufigkeiten Anlaß gab (vergl. Theil II, S. 415). Der letztere brauchte deshalb endlich die Bezeichnung potassinum und natrum, welche man indeß meist auf die kohlensauren Alkalien bezog. Die französischen Chemiker schlugen bei ihrer Reform der Nomenclatur 1787 vor, die Namen Potasse und Soude auf die ätzenden gehen zu lassen. Dieselbe Abkürzung erreichte Klaproth, indem er zuerst Kali und Natron in den noch jetzt ihnen beigelegten Bedeutungen brauchte.

[illegible]

Wir können hier gleich einige Bemerkungen über das Vorkommen des Natrons hinzufügen. Seine Existenz in dem Kochsalz und dem Borax bewies, wie schon angeführt, Duhamel 1736; ebenso, daß es

in geringer Menge in dem Harne und dem Blute enthalten ist, und in großer Menge in der Asche der Strandgewächse. Das letztere zeigte namentlich für die Salicornia 1762 der französische Chemiker Montet. Daß solche Vegetabilien, wenn sie in das Binnenland gesäet werden, eine Asche geben, deren Natrongehalt immer mehr abnimmt, deren Kaligehalt dagegen wächst, hatte Duhamel schon 1747 bemerkt, jedoch nur im Allgemeinen angegeben, daß die Asche so versetzter Pflanzen neben verwitterndem Alkali auch deliquescirendes enthalte. Diese Versuche, Pflanzen, die am Seestrand wachsend Natron enthalten, in dem Inneren des Landes zu ziehen, setzte Duhamel bis 1774 fort; da er zu dieser Zeit sich nur wenig noch mit Chemie beschäftigte, so übertrug er die Untersuchung der Asche der so lange von dem Meer entfernt gezogenen Pflanzen an Cadet, welcher darin gar kein Natron mehr, sondern nur Kali fand. — Daß das Natron noch in anderen Mineralien außer dem Kochsalz vorkommt, zeigte zuerst Kennedy zu Edinburg, der es 1797 in dem Basalt auffand. Klaproth bestätigte es; er, Vauquelin und Andere fanden es bald noch in verschiedenen Mineralien.

Vorkommen des Natrons

Gehen wir jetzt über zu der Aufzählung der großen Menge von Versuchen, die Soda reiner, als sie aus der Asche von Strandpflanzen erhalten wird, aus dem Kochsalz zu gewinnen. Die Bemühungen in dieser Beziehung — von denen wir mehrere Vorschläge, die ohne alle Wirkung geblieben sind, und selbst mit den früher gebräuchlicheren Verfahrungsweisen in keinem Zusammenhange stehen, übergehen — zerfallen im Wesentlichen in drei Richtungen; man suchte die Soda aus dem salpetersauren Salz zu gewinnen, in welches man das Kochsalz zuvor verwandelte, oder aus dem schwefelsauren, oder endlich aus dem Kochsalz direct.

Darstellung Soda aus Kochsal

Die erste von diesen Methoden, die Bereitung der Soda durch Verpuffen salpetersauren Natrons mit Kohle, wurde schon von Duhamel und nach ihm von Marggraf angewandt (Seite 32 u. 33), allein nur um kleinere Mengen Soda darzustellen; zur Bereitung im Großen wurde sie nie versucht.

Duhamel schon hatte 1736 auch die vorgängige Verwandlung des Kochsalzes in Glaubersalz angewandt, um aus diesem die Soda abzuscheiden, durch Verwandlung in Schwefelnatrium und dann in essigsaures Natron, und Calciniren des letzteren. Marggraf verwandelte 1759 das Glauber-

Bereitung der Soda aus dem Kochſalz.

ſalz mittelſt ſalpeterſauren Kalkes in ſalpeterſaures Natron, und dieſes erſt in kohlenſaures; H. F. Delius 1783 das Glauberſalz erſt in Schwefelnatrium und dieſes in ſalpeterſaures Natron. Die Verwandlung des Glauberſalzes in eſſigſaures Natron wurde noch mehrmals verſucht, ſo ſchlug Crell 1778 vor, die Zerſetzung mittelſt eſſigſaurer Kalkerde, zu deren Bereitung man den unreinſten Eſſig nehmen könne, zu bewerkſtelligen, und Kirwan 1789 die Anwendung des Bleizuckers zu gleichem Zweck. Die aus eſſigſaurem Natron dargeſtellte Soda war indeß ſtets zu koſtbar. Hagen hatte deshalb ſchon 1768 angegeben, Glauberſalzlöſung mittelſt Pottaſche zu zerſetzen, wo zuerſt ſchwefelſaures Kali und dann Soda auskryſtalliſire.

Alle dieſe Angaben führten nicht zu dem Reſultat, Soda in ſolcher Menge und zu ſolchem Preiſe zu geben, wie es ein allgemeinerer Verbrauch derſelben erforderte. Man wandte ſich deshalb um 1780 anderen Methoden zu, von welchen man beſſeren Erfolg erwartete; dieſe gingen darauf aus, das Kochſalz direct zu zerlegen.

Den erſten Anlaß gab Scheele's Entdeckung, daß das Kochſalz durch Bleiglätte zerlegt wird; Salzlöſung durch Bleiglätte langſam filtrirt, werde zu Aetznatron und dies an der Luft zu Soda. Dieſe Entdeckung wurde 1775 bekannt, wo ſie Bergman in ſeinen Anmerkungen zu Scheffer's Vorleſungen über Chemie als von Scheele herrührend mittheilte. In England wurde ſie zuerſt im Großen angewandt; 1782 meldete Kirwan, daß man in London nach ihr Soda bereite, und den bleihaltigen Rückſtand als gelbe Farbe benutze. Auf eben dieſes Verfahren nahm 1787 ein engliſcher Fabrikant Turner ein Patent, um nach ihm aus Seeſalz und Bleiglätte ſowohl Soda als eine gelbe und eine weiße Bleifarbe zu bereiten. Mehrere Chemiker, z. B. Göttling 1781 und Achard 1784, ſprachen ſich gegen dieſe Methode aus, ebenſo wie noch zwei andere Verfahrungsweiſen, Kochſalz zu zerlegen, welche Scheele entdeckt hatte, ohne dauernde Anwendung im Großen blieben. In den Denkſchriften der Stockholmer Akademie für 1779 theilte dieſer nämlich mit, daß auf Eiſen, das mit Kochſalzlöſung befeuchtet iſt, nach einiger Zeit Soda efflorescirt, und daß das Gleiche bei einem feuchten Gemenge aus Kochſalz und Kalk eintritt. (Auf dem letzteren Wege ſuchte Guyton de Morveau Soda im Großen zu gewinnen.) — Eine andere Verfahrungsweiſe ſchrieb Meyer in Stettin 1784 vor, nämlich Kochſalzlöſung

direct durch Pottaſche zu zerſetzen, wo bei dem Abdampfen zuerſt Chlorkalium und dann Pottaſche anſchieße (welche Zerſetzung übrigens Bergman ſchon 1775 gekannt hatte). Genauere Angaben über die Ausführung dieſer Methode gaben Meyer 1787 und Weſtrumb 1785. Alle dieſe Methoden führten indeß nicht dahin, eine der natürlichen Soda an Wohlfeilheit gleichkommende zu liefern, und der Preis von 24000 Livres, welchen die Pariſer Akademie 1782 für die Löſung der Aufgabe ausgeſetzt hatte, eine reine und im Preiſe den der natürlichen nicht überſteigende Soda aus Kochſalz zu gewinnen, wurde nicht errungen. Darſtellung Soda aus Kochſalz

Erſt die gebieteriſche Nothwendigkeit, in welcher ſich Frankreich 1793 befand, wo die Einfuhr von Soda, die es bisher gänzlich aus Spanien erhalten hatte (nur etwa fünf Sodafabriken von ſehr geringer Thätigkeit beſtanden damals in Frankreich, deren erſte von Guyton de Morveau 1783 errichtet worden war), wie die der Pottaſche gehemmt war, und alle Pottaſche, die Frankreich ſelbſt erzeugen konnte, zur Salpeterbereitung verwendet wurde, — lehrte die Mittel kennen, aus Kochſalz in ergiebiger Weiſe Soda zu gewinnen. Auf das Anerbieten eines Fabrikanten, Carny's, hin decretirte der Wohlfahrtsausſchuß 1794, daß über alle Sodafabriken die genaueſten Angaben ihm mitzutheilen ſeien. Leblanc, Dizé und Shée waren die erſten, welche dieſem Aufruf Folge leiſteten, und die Grundſätze, auf welche eine Sodafabrik zu errichten ſie damals gerade im Begriffe waren, der allgemeinen Benutzung überließen. Ihr Verfahren, ſchwefelſaures Natron durch Glühen mit kohlenſaurem Kalk und Kohle zu zerſetzen, wurde von der durch den Wohlfahrtsausſchuß zur Prüfung ernannten Commiſſion (Lelièvre, Pelletier, d'Arcet und Giroud) für das zweckmäßigſte erklärt, und iſt das jetzt noch faſt ausſchließlich angewandte.

Was die Anſichten über die Conſtitution des Natrons und die Erkenntniß des Natriums und mehrerer ſeiner Verbindungen angeht, ſo verweiſe ich auf das in dem III. Theile, Seite 56 bis 60, hinſichtlich der Anſichten über die Conſtitution der Alkalien Geſagte, und auf die Geſchichte des Kaliums, Seite 11 bis 18 in dieſem Theil. Die Erforſchung des Natriums ging mit der des Kaliums vollkommen Hand in Hand. Natrium

Das doppelt kohlenſaure Natron entdeckte V. Roſe der jüngere 1801. Bis dahin hielten viele Chemiker das leicht kryſtalliſirende einfach kohlen- Doppelt koh Natron.

ſaure Natron für ebenſo geſättigt mit Kohlenſäure, wie das leicht kryſtalliſirende doppelt kohlenſaure Kali geſättigt ſei.

ſchwefelſaures Natron.

Das ſchwefelſaure Natron beſchrieb zuerſt Glauber in ſeiner Schrift de natura salium (1658); er ſtellte es dar aus dem Rückſtande, welcher bei der Bereitung der Salzſäure aus Kochſalz mittelſt Vitriol oder Schwefelſäure bleibt, und empfahl es dringend zu äußerlichem und innerlichem Gebrauch. Als sal mirabile bezeichnete er es ſelbſt; sal mirabile Glauberi oder Glauberſalz nannten es ſeine Nachfolger. Daß er es durch Kohle zu Schwefelleber umwandeln konnte, und die auflöſende Kraft derſelben auf Metalle kannte, wurde bereits Seite 21 f. erwähnt. Hiermit war auch Kunkel bekannt, der in ſeinem Laboratorium chymicum (1716 publicirt) außerdem verſichert, das als Glauberſalz bezeichnete Präparat ſei ſchon hundert Jahre vor Glauber bei dem Hauſe Sachſen (welches viele chemiſche und alchemiſtiſche Proceſſe und Vorſchriften geheim hielt) bekannt geweſen. — Aus Salzſolen ſcheint das Glauberſalz im Großen am früheſten zu Friedrichshall im Hildburghauſiſchen bereitet worden zu ſein: das hier gewonnene wurde ſeit 1767 als sal aperitivum Fridericianum oder Friedrichsſalz verbreitet.

ſalpeterſaures Natron.

Das ſalpeterſaure Natron iſt in der Beziehung hiſtoriſch merkwürdig, weil ſeine von der Form des gewöhnlichen Salpeters abweichende Kryſtallgeſtalt weſentlich dazu beitrug, das Natron von dem Kali unterſcheiden zu laſſen. — Johann Bohn geboren 1640, ſtarb 1705 als Profeſſor der Arzneiwiſſenſchaft zu Leipzig) ſpricht zuerſt deutlich von dem würflichen Salpeter, der bei der Bereitung des Königswaſſers durch Deſtillation des Kochſalzes mit Salpeterſäure entſteht, in den Actis eruditorum 1683 und weitläufiger in ſeinen Dissertationibus chymico-physicis (1685). In der letzteren Schrift ſagt er: Inter alios aquam regiam parandi modos hic pluribus innotescit, ut spiritus nitri a sale communi cohobetur. — — quippe sal in fundo retortae remanens, si crystallisetur, figuram quidem salis cubicam prae se fert, quantum quantum tamen est, nitrum evasit, quod ejus inflammabilitas, sapor ac spiritus inde elicere jubent. Auch Boyle ſpricht von der Entſtehung würflichen Salpeters bei dieſer Operation. Nachher machte Stahl wieder darauf aufmerkſam in ſeiner ausführlichen Betrachtung u. ſ. w. von den Salzen (1723): „Wenn man einen spiritum nitri von gemeinem Salz abziehet, oder vielmehr den Salz-spiritum dadurch verändert, daß er

ligen Trockne: das überbleibende Salzweſen mit Waſſer zerläßt, und eder beſcheidentlich kryſtalliſiret, ſo ſetzet es, zwar nicht alle, doch viele, eckigte Kryſtallen. Nicht von dem gemeinen Salz; maſſen ſie auf hlen wie ein ander nitrum verpuffen, auch ſonſten an Geſchmack ſich ht ſalpetricht bezeigen.«

Arfvedſon entdeckte das Lithium 1817 in Berzelius' Labora- Lithio
ium. Er fand es zuerſt im Petalit, dann auch im Spodumen und Le-
olith. In Mineralquellen fand es zuerſt Berzelius 1825, in dem
rlsbader, Marienbader und Franzensbrunner Waſſer. Die rothe Fär-
ng, welche es der Flamme mittheilt, entdeckte C. G. Gmelin 1818.

Geſchichte der einzelnen Erden.

Die Geſchichte der Erden im Allgemeinen, eine Ueberſicht über die Entdeckung derſelben und über die Anſichten hinſichtlich ihrer Conſtitution, iſt im vorigen Theile, Seite 23 bis 61, gegeben worden. Das der Mitgetheilte findet ſeine Vervollſtändigung in folgenden Angaben über die Unterſuchung der einzelnen Erden.

Baryterde Schwerſpath

Die Kenntniß der Barytverbindungen leitet ſich von der des Schwerſpaths ab; auf das letztere Mineral wurde man im Anfange des 17. Jahrhunderts aufmerkſam, wegen ſeiner Eigenſchaft, mit verbrennlichen Subſtanzen geglüht phosphorescirend zu werden. Dieſe Eigenthümlichkeit entdeckte ein Schuſter zu Bologna, Vincentius Casciorolus, und machte ſie 1602 einem dortigen Alchemiſten Scipio Begatello und dem Mathematiker Magnus bekannt, welcher letztere durch Verſendung vieler zubereiteter Leuchtſteine weſentlich zu ihrer Bekanntwerdung beitrug. Casciorolus nannte den Leuchtſtein lapis solaris; da das erſte Präparat aber hauptſächlich zu Bologna angefertigt wurde, ſo erhielt er den Namen Bologneſer oder Beneniſcher Stein. Daß man ihn durch Glühen des ſpäter als Schwerſpath benannten Minerals mit verbrennlichen Subſtanzen (Eiweiß und Kohlenſtaub wurden zuerſt angewandt) erhalte, veröffentlichte zuerſt Peter Potier (latiniſirt Poterius), ein franzöſiſcher Chemiker, der aber in Bologna lebte, in ſeiner Pharmacopoea spagyrica (1622).

Das Mineral, welches dieſen Leuchtſtein liefert, wurde gleichfalls Bologneſerſtein oder Bologneſerſpath genannt. Wallerius hielt es um die Mitte des vorigen Jahrhunderts für eine Art Gyps, und nannte es gypsum spathosum. Cronſtedt unterſchied es als eine beſondere Gy-

es, und nannte ihn wegen seiner Schwere marmor metallicum. Was Schwerspat
ine Bestandtheile seien, blieb lange unerforscht. Nur daß in ihm Schwe-
lsäure enthalten ist, hatte Marggraf herausgebracht, welcher 1750 in
:n Schriften der Berliner Akademie eine Untersuchung über die Steine,
e durch Calcination mit Kohlen phosphoreſcirend werden, publicirte.

Marggraf zählte hier den Bologneserstein zu den schweren Fluß-
athen; er erkannte, daß aus ihm durch Glühen mit Kohle eine erdige
chwefelleber entsteht, daß also in ihm Schwefelsäure enthalten sein müsse;
ese wies er auch nach, indem er den Schwerspath mit fixem Alkali cal-
nirte, und schwefelsaures Kali darstellte. Die Erde des Schwerspaths
elt er für Kalkerde. Marggraf's Verwechselung des Schwerspaths
it dem Flußspath ließ indeß Viele glauben, diese Resultate beziehen sich
ar nicht auf ersteren, und so meinte noch 1760 der in der mineralogi-
hen Chemie sonst wohlbewanderte J. H. G. von Justi, in seinen »ge-
ammelten chemischen Schriften«: »Unsere Probirkunst hat hier ihre
Grenzen, und unsere Schmelzkunst weiß keinen Proceß, wodurch diesem
Spathe etwas abgewonnen werden könnte. Viele gründliche Chemisten
nd geschickte Probirer haben hier ihre Kunst vergeblich angewendet.« Die
Bestandtheile desselben wurden auch erst nachgewiesen, nachdem Scheele
e Baryterde entdeckt hatte.

Scheele arbeitete bei seiner Untersuchung des Braunsteins, die er Auffindung ei
besonderen Er
774 publicirte, mit solchen Stücken desselben, welche Baryt eingesprengt im Schwerspa
thielten. Er erkannte, daß er hier eine eigenthümliche Erde vor sich
tte, und bestimmte ihre Eigenschaften. Er gab an, daß sie mit Schwe-
säure ein unlösliches Salz bilde, welches nur durch Calcination mit
hle und Alkali zersetzt werden könne; er stellte das salpetersaure und
salzsaure Salz dar, und gab an, daß kein Alkali diese zersetze, wohl
er alle schwefelsauren Salze und die kohlensauren Alkalien.. Scheele
ußte jedoch nicht, daß diese neue Erde die Basis des Schwerspaths ist;
se Entdeckung machte Gahn, wie Bergman in der von ihm besorg-
n Ausgabe der Scheffer'schen Vorlesungen (1775) anführt. Zu die-
r Zeit untersuchte auch Monnet den Schwerspath, glaubte aber irriger
eise, es sei darin nicht Schwefelsäure, sondern Schwefel enthalten, das
neral sei eine mit Schwefel gesättigte Erde; die Basis darin hielt er
r Kalkerde, welche jedoch von der gewöhnlichen etwas verschieden sei.
Scheele stellte nach Gahn's Entdeckung aus dem Schwerspath größere

Erfindung einer anderen Erde im Schwerſpath.

Mengen der neuen Erde dar, wie er ſchon in ſeiner Abhandlung über die Arſenikſäure (1775) gelegentlich anführt, und machte die damit angeſtellten vollſtändigeren Verſuche 1779 in den Schriften der Berliner Geſellſchaft naturforſchender Freunde bekannt. — Bergman und Scheele glaubten, der Schwerſpath laſſe ſich nur durch Glühen mit Kohle, oder mit Kohle und Alkali, zerlegen; Wiegleb zeigte 1783, daß auch Calcination mit fixem Alkali, wie ſchon Marggraf angegeben hatte, dieſen Erfolg hervorbringe.

Daß man die Barylerde wohl auch in Verbindung mit Kohlenſäure natürlich vorkommend finden werde, hatte Bergman ſchon in ſeiner Sciagraphia regni mineralis (1782) vermuthet, und Dr. Withering entdeckte auch 1783 ein dieſe Beſtandtheile enthaltendes Mineral bei Leadhills in Schottland. Werner gab ihm den Namen Witherit. Withering bemerkte, daß der natürliche kohlenſaure Baryt bei dem Glühen keine Kohlenſäure entwickelt, was doch von dem künſtlich dargeſtellten angegeben war, und er betrachtete als Urſache dieſer Verſchiedenheit den Waſſergehalt des letzteren. Prieſtley zeigte hierauf (1788), daß auch der Witherit beim Glühen die Kohlenſäure verliert, wenn man dabei Waſſerdämpfe über ihn leitet.

Die Darſtellung der Barylerde durch Glühen des ſalpeterſauren Salzes ſchlugen Fourcroy und Vauquelin 1797 vor. Daß Barylerde aus ihrer wäſſerigen Auflöſung in Kryſtallen anſchießt, beobachtete B. Pelletier 1794. — Den ſalzſauren Baryt verſuchte als Heilmittel Crawford 1787.

Bergman benutzte die löslichen Barytſalze ſogleich als Reagentien auf Schwefelſäure. Darauf, daß auch concentrirte Salzſäure in ſalzſaurem Baryt einen Niederſchlag hervorbringen kann, machte zuerſt Weſtrumb 1790 aufmerkſam.

Benennung.

Nach der Entdeckung der neuen Erde benannte ſie Bergman als terra ponderosa, Schwererde. Aus der griechiſchen Sprache entlehnte Guyton de Morveau auf dieſelbe Eigenſchaft hin 1779 den Namen barote (βαρύς, ſchwer), welcher in Baryt verändert in die antiphlogiſtiſche Nomenclatur überging. Als man den Baryt für das Oxyd eines Metalls erkannte, wurde dieſes als Barium bezeichnet; Clarke, Profeſſor der Chemie zu Cambridge, verwarf 1816 dieſen Namen, weil der Baryt zwar im Vergleich zu den Erden ſchwer, das Barium aber im

Vergleich zu den Metallen leicht ſei; er ſchlug dafür den Namen Plutonium vor.

Bergman war in ſeiner Sciagraphia regni mineralis (1782) geneigt, den Baryt für den Kalk eines Metalls zu halten, ſeiner großen ſpecifiſchen Schwere wegen, und weil die Auflöſung ſeiner Salze durch Blutlaugenſalz gefällt werde. Meyer in Stettin behauptete dagegen 1786, dieſe Fällung rühre von einem Schwefelſäuregehalt des Blutlaugenſalzes her. Auch Lavoiſier fand es 1785 wahrſcheinlich (in einer Abhandlung über die Wirkungen des Sauerſtoffgasgebläſes), daß der Baryt ein Metalloxyd ſei, da er eben ſolche Erſcheinungen, wie dieſe Oxyde, bei ſtarker Hitze zeige; und auch B. Pelletier theilte dieſe Anſicht. Ich habe hierüber bereits früher berichtet, ſowie auch über die irrigen Verſuche zur Darſtellung der Erdmetalle, welche gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts bekannt wurden (vergl. Thl. III, Seite 56 ff.). Die Metalliſation des Baryts und der anderen Erden gelang indeß erſt, nachdem durch H. Davy 1807 die Zuſammenſetzung der Alkalien entdeckt und zugleich die Anſicht ausgeſprochen worden war, auch die Erden ſeien ſauerſtoffhaltig. Die erſten Verſuche, welche darüber (März 1808) bekannt wurden, waren die von Seebeck; er gab an, aus Kalk-, Baryt-, Talk- und Thonerde, die mit Queckſilber in Berührung waren, durch die galvaniſche Batterie Amalgame enthalten zu haben, welche mit Waſſer ähnliche Erſcheinungen wie das Natriumamalgam zeigten. Mit der Kieſelerde glückte ihm dies nicht; doch ließ er es unentſchieden, ob nicht auch bei den erſteren Erden ein kleiner Gehalt an Alkali jene Erſcheinung hervorgebracht habe. Auch Trommsdorff wollte ſich zu gleicher Zeit von der Gewinnung eines Metalls aus jenen Erden mittels Queckſilbers und der galvaniſchen Elektricität überzeugt haben. Göttling berichtete (Junius 1808), aus kohlenſaurem Baryt unmittelbar durch den Galvanismus Metallkügelchen erhalten zu haben, gab jedoch auch einen Hinterhalt von Alkali als möglich zu; aus kohlenſaurer Kalk- oder Talkerde erhielt er nichts. Conſtitutio

H. Davy ſelbſt ſtellte im Anfange des Jahres 1808 viele Verſuche an, die Metalle des Baryts und der anderen Erden im reinen Zuſtande zu erhalten, jedoch ohne ſeinen Zweck vollkommen zu erreichen; er unterwarf die Erden allein oder mit verſchiedenen Zuſätzen der Einwirkung der galvaniſchen Elektricität; er erhielt Amalgame der Erdmetalle, indem er

Conſtitution. die Erden mit Queckſilberoxyd gemiſcht anwandte. Anfangs Juni erhielt er die Nachricht von Berzelius, es ſei dieſem in Verbindung mit Dr. Pontin gelungen, aus Baryt und Kalk mit Queckſilber durch Galvanismus die Amalgame ihrer Metalle darzuſtellen. Davy bereitete jetzt dieſe Amalgame mit Baryt-, Strontian-, Kalk- und Magneſiametall, und ſtellte durch Abdeſtilliren des Queckſilbers die Metalle ſelbſt im reineren Zuſtande dar. Bei der Thonerde, Zirkonerde, Beryllerde und Kieſelerde glaubte er gleichfalls auf dieſe Weiſe Zerlegung bewirken zu können; die Reſultate waren indeß ſehr ungenügend.

Über die Verbindung der Baryterde mit Sauerſtoff. Bald nachdem man gelernt hatte, die Erden zu desoxydiren, entdeckte man auch, daß einige von ihnen noch einer weiteren Verbindung mit Sauerſtoff fähig ſind. Schon früher waren hierher gehörende Behauptungen aufgeſtellt worden. Humboldt ſuchte 1798 zu zeigen, daß die Erden, namentlich Baryt, Kalk und Thonerde, in feuchtem Zuſtande das Vermögen haben, die Atmoſphäre zu zerſetzen, ihr den Sauerſtoff zu entziehen und den Stickſtoff rein zurückzulaſſen. Es ſei möglich, daß die Erden ſelbſt ſich hierbei mit dem Sauerſtoff verbinden, aber auch, daß ſie nur eine Oxydation des vorhandenen Waſſers veranlaſſen. Daß ſich Kohlenſäure bildet, wenn Dammerde mit atmoſphäriſcher Luft in Berührung iſt, hatte kurz vorher Theodor von Sauſſure bemerkt; daß der Sauerſtoff der Luft hierbei verſchwindet, hatte Ingenhouß hervorgehoben. Th. von Sauſſure widerſprach ſogleich Humboldt's Ausſage, und behauptete, der Sauerſtoff der Luft verſchwinde zwar, wenn ſie mit Erde, welche vegetabiliſche Subſtanzen enthalte, in Berührung ſei, aber nicht in Berührung mit reinen Erden. Van Mons beſtätigte inzwiſchen Humboldt's Entdeckung, zu deren Bekräftigung auch ältere Beobachtungen zuſammengeſtellt wurden. Auf dieſe vermeintliche Eigenſchaft der Erden, ſich mit Sauerſtoff verbinden zu können, ſtützte ſich auch Girtanner 1800, als er behauptete, das Waſſer, wenn man es über glühende Erden leite, werde durch Verluſt an Sauerſtoff zu Stickſtoff (vergl. S. 217 des III. Theils). Die Richtigkeit der Sauſſure'ſchen Erklärung wurde indeß bald anerkannt, namentlich da Berthollet 1800 in einer Kritik der Girtanner'ſchen Behauptung ſich auch zugleich gegen die Sauerſtoffabſorption durch Erden ausſprach, und zur Unterſtützung ſeines Urtheils genaue Verſuche verſchiedener Beobachter zuſammenſtellte. — Nachdem Gay-Luſſac und Thénard wahrgenommen hatten, daß das Kali und das

Natron Hyperoxyde bilden können, fanden sie auch (1810), daß der Baryt unter Mitwirkung von Wärme Sauerstoff absorbiren kann; sie stellten so das Baryumhyperoxyd dar. Die Hyperoxyde von Strontium und Calcium stellte später (1818) Thénard mittelst des Wasserstoffhyperoxyds dar.

Strontianerde.

Bald nach der Entdeckung des natürlichen kohlensauren Baryts glaubte man diesen auch bei Strontian in Schottland zu finden; daß das hier vorkommende Mineral eine eigenthümliche Erde enthalte, vermuthete zuerst Crawford, in einer Schrift über die medicinischen Eigenschaften des salzsauren Baryts, 1790. Die Versuche, auf welche hin er diese Vermuthung faßte, wurden, wie er angiebt, durch Cruikshank angestellt. Klaproth scheint hiervon nichts gewußt zu haben, als er 1793 eine Vergleichung zwischen dem kohlensauren Baryt und jenem Mineral von Strontian veröffentlichte, worin die Eigenthümlichkeit der Strontianerde nachgewiesen wurde. In demselben Jahre las Dr. Hope eine Abhandlung über diesen Gegenstand vor der Edinburger Societät, worin er die Strontianerde gleichfalls als eine eigenthümliche erkannte, und ihre Salze genauer beschrieb. Hope hatte seine Versuche bereits 1791 begonnen, aber erst 1798 wurden sie vollständig publicirt. — Daß in dem meisten Schwerspath auch schwefelsaurer Strontian enthalten ist, entdeckte Lowitz 1795.

Kalkerde.

Die frühe Anwendung des Mörtels zum Bauen zeigt, in wie entfernten Zeiten man den Kalk, und das Brennen der Kalksteine, gekannt haben muß. Ueber die Verwandlung des kohlensauren Kalkes in Aetzkalk und über die Eigenschaften des letzteren geben Dioskorides und Plinius im 1. Jahrhundert unserer Zeitrechnung zuerst nähere Auskunft.

Aetzkalk.

Nach Dioskorides wird der Aetzkalk (ἄσβεστος, ungelöschter, heißt er bei ihm) aus Muschelschalen bereitet, indem man sie bis zum völligen Weißwerden glüht, oder aus Kalksteinen, oder aus Marmor; und von diesen aus dem letzteren dargestellten ziehe man vor. Er spricht von der kaustischen Eigenschaft des gebrannten Kalkes (vergl. Theil III, Seite 27 f.) und von der Behandlung desselben mit Wasser. Er giebt an, der ge-

Aetzkalk. brannte Kalk ſei wirkſamer, wenn er friſch ſei und noch nicht durch Waſſer benetzt.

Theophraſt, um 300 vor Chr., ſagt ſchon in ſeiner Schrift περὶ λίθων (über Steine), der Gyps (γύψος) ſei eher von der Natur eines Steins, als einer Erde; wunderbar ſei ſeine Zähigkeit und Wärme, wenn er befeuchtet werde. Man brauche ihn, mit Waſſer benetzt, bei dem Bauen und zum Aneinanderfügen; man zerkleinere ihn, und rühre ihn mit Waſſer mittelſt Hölzer an, denn mit den Händen könne man dies nicht wegen der Hitze. Er ſei ſogleich zu gebrauchen, denn er werde ſchnell feſt. Hier gehen wohl die Angaben auf Gyps und auf Kalkſtein; Theophraſt ſelbſt ſagt, der Gyps ſcheine die Natur des Kalkes zu haben. Dioskorides hebt nicht die Eigenſchaft des gebrannten Kalkes, ſich mit Waſſer zu erhitzen, beſonders hervor; doch muß er ſie gekannt haben, da ſich ſonſt die Benennung ἄσβεστος, ungelöſchter Kalk, nicht wohl erklären läßt. Ausdrücklich ſagt Plinius, der gebrannte Kalk entzünde ſich gleichſam mit Waſſer; mirum aliquid, postquam (calx) arserit, accendi aquis. — Die früheren Anſichten über den Unterſchied zwiſchen mildem und ätzendem Kalk haben wir ſchon im III. Theil, Seite 27 bis 42 beſprochen, und dort angegeben, wie Black die wahre Urſache dieſer Verſchiedenheit auffand.

Erkenntniß der Eigenſchaften der Kalkerde. Die Veränderung, welche der Kalkſtein durch das Feuer erleidet, daß er ätzend wird und ſich mit Waſſer erhitzt, gab nun das Merkmal ab, an welchem Alles erkannt wurde, was man als kalkicht bezeichnete. Sichere Reagentien, welche die Gegenwart von Kalkerde anzeigen können, wurden erſt viel ſpäter aufgefunden. Darauf, daß die Kalkerde aus ihrer Auflöſung in Säuren, z. B. in Eſſig, durch Schwefelſäure niedergeſchlagen wird, machte Boyle in ſeiner Abhandlung of the mechanical causes of chemical precipitation (1675) aufmerkſam. Nach der Entdeckung der Kleeſäure 1776 prieſen ſie mehrere Chemiker als das beſte Reagens auf Kalkerde, während andere ſie als ein unſicheres Reagens anſahen, weil ſie bei Gegenwart ſtarker Säuren keinen Niederſchlag erhielten. Daß Kleeſäure bei der Mitanwendung des Ammoniaks den Kalk ſicher nachweiſe, zeigte Darracq (1801). Die rothe Färbung, welche der ſalzſaure Kalk der Flamme des Weingeiſtes mittheilt, beobachtete 1796 G. F. Ridbentrop.

Die Unterſcheidung der Kalkerde von anderen Erdarten haben wir

ſchon im III. Theil, Seite 53, beſprochen; ebenſo wurden dort ſchon (S. 55 bis 60) und in dieſem Theile, S. 45 f., die früheren Anſichten über ihre Conſtitution und nähere Angaben über ihre Reduction mitgetheilt.

Was den kohlenſauren Kalk betrifft, ſo wurde ſeine Zuſammenſetzung zuerſt durch Black 1755 dargethan (vergl. die Anſichten über die Kauſticität des Kalkes, Seite 28 bis 42 im III. Theil). Beſonders zu beſprechen ſind hier nur noch die Unterſuchungen über die Zuſammenſetzung des Kalkſpaths und des Arragonits. Kohlenſaure

Werner unterſchied zuerſt 1788 den Arragonit und den Kalkſpath wegen ihrer verſchiedenen phyſikaliſchen Eigenſchaften, und Hauy zeigte ſpäter, daß ihre Kryſtallformen unter einander vollkommen verſchieden ſind. Klaproth unterſuchte 1788 den Arragonit, und fand in ihm Kohlenſäure und Kalk in demſelben Verhältniß, wie im Kalkſpath; ebenſo Fourcroy und Vauquelin 1803, Bucholz 1804, Thénard 1800 und mit Biot 1807, u. A. Die Urſache des Unterſchiedes beider Mineralien blieb unbekannt; Kirwan's ſchon 1794 geäußerte Vermuthung, der Arragonit möge kohlenſauren Strontian enthalten, blieb unbewieſen, namentlich da Thénard gerade dieſen Beſtandtheil vergeblich aufſuchte; ebenſo wenig wurde die Verſchiedenheit durch Holme's Anſicht erklärt, der Arragonit enthalte etwa 1 Procent Waſſer, und dieſes verurſache ſein Zerſpringen in der Hitze und ſeine von denen des Kalkſpaths abweichende Eigenſchaften. Stromeyer ſuchte 1813 abermals nach einem Strontiangehalt im Arragonit, nachdem er vorher in den verſchiedenen Strontianiten ſtets auch einen Gehalt an kohlenſaurem Kalk erkannt hatte. In der That fand er in allen von ihm auf Strontian unterſuchten Arragoniten dieſen Beſtandtheil, und von vielen Chemikern wurde der Gehalt an ihm als Urſache der Verſchiedenheit des Arragonits vom Kalkſpath anerkannt, obgleich Bucholz u. A. in einigen Arragoniten keinen Strontian auffinden konnten. Daß kein Strontiangehalt dazu nöthig iſt, daß der kohlenſaure Kalk die Arragonitform annimmt, ſondern daß dies allein von der Temperatur abhängt, bei welcher er kryſtalliſirt, zeigte G. Roſe 1839.

Daß der kohlenſaure Kalk in Waſſer, welches Kohlenſäure enthält, löslich iſt, entdeckte Cavendiſh 1767.

ocalcium. Iſaac Hollandus im 14. Jahrhundert kannte bereits den Körper, der bei der Deſtillation des Salmiaks mit Kalk zurückbleibt, und nannte es sal ammoniacum fixum. Baſilius Valentinus ſpricht gleichfalls vom Schmelzen des Salmiaks mit Kalk, ohne indeß anzugeben, was ſich dabei bildet. Für die durch Zerfließen des ſalzſauren Kalkes entſtehende Flüſſigkeit war im 17. Jahrhundert die Bezeichnung oleum calcis gebräuchlich. — Daß concentrirte Auflöſungen von ſalzſaurem Kalk und fixem Alkali beim Zuſammengießen coaguliren, beobachtete zuerſt der Italiener Franz Lana 1686; der Verſuch wurde lange als »das chemiſche Wunderwerk« bezeichnet. — Daß der geſchmolzene ſalzſaure Kalk phosphoreſcirend iſt, entdeckte Homberg 1693; das Präparat wurde hiernach als Homberg'ſcher Phosphor bezeichnet.

ſalpeterſaurer Kalk. Der ſalpeterſaure Kalk wurde zuerſt durch Chriſtoph Adolph Baldewein (bekannter unter dem latiniſirten Namen Balduinus oder Balduin, Amtmann zu Großenhain in Sachſen) bekannt. Dieſer wollte zu alchemiſtiſchen Zwecken das unbekannte Etwas auffangen, welches die Hermetiker den spiritus mundi (vergl. II. Theil, Seite 230) nannten, und von dem ſie glaubten, es ſei in der Luft enthalten und könne zur Bereitung des Steines der Weiſen dienen. Unter verſchiedenen Stoffen, welche Balduin zum Auffangen dieſes Weltgeiſtes anwandte, gebrauchte er auch eine Auflöſung von Kreide in Salpeterſäure, die er für ſehr wirkſam hielt, weil ſie die Feuchtigkeit der Luft raſch anzieht. Als eine Retorte, worin das Salz zur Trockne calcinirt worden war, zufällig zerbrach, bemerkte Balduin, daß die den Trümmern anhängende Materie im Dunkeln leuchtete, wenn ſie vorher den Sonnenſtrahlen ausgeſetzt geweſen war. Dieſe Eigenſchaft des nach ihm lange als Balduin'ſcher Phosphor bezeichneten Präparates machte er 1674 in den Schriften der Geſellſchaft deutſcher Naturforſcher und in einer eigenen Abhandlung Phosphorus hermeticus sive magnes luminaris bekannt. Die Bereitung wollte Balduin anfangs geheim halten, Kunkel gelang es indeß bald, dieſen Phosphor nachzumachen, wie er in ſeinem (1716 publicirten) Laboratorium chymicum erzählt; auch Boyle war mit der Darſtellung dieſes Salzes bekannt. Bis zu der Einführung der antiphlogiſtiſchen Nomenclatur wurde es meiſt als Kalkſalpeter, Mauerſalpeter oder erdiger Salpeter unterſchieden.

Schwefelf. Kalk.

Schon die Alten betrachteten den Gyps als eine dem Kalk nahe ſtehende Subſtanz (vergl. Theophraſt's Meinung, Seite 48); cognata calci res gypsum est, ſagt Plinius. Dieſe Anſicht ging indeß nicht aus der Kenntniß hervor, daß in dem Gyps Kalk enthalten iſt, ſondern aus der Wahrnehmung, daß der Gyps wie der rohe Kalkſtein durch das Brennen mürbe wird. Daß gebrannter Gyps mit Waſſer ſchnell erhärtet, wußten Theophraſt (vergl. am eben angeführten Orte) und Plinius; madido statim utendum est, quoniam celerrime coit ac siccatur, ſagt der letztere. — Agricola betrachtete den Gyps als aus dem Kalk entſtanden, weil der erſtere in dem letzteren vorkomme. Saxum calcis parens est gypsi; quod in montibus Misenae, qui sunt ad Salam, licet conspicere, ubi venae gypsi per saxa calcis vagantur, drückt er ſich in ſeiner Schrift de natura fossilium aus.

So wurden Kalk und Gyps lange Zeit hindurch für ähnliche Subſtanzen gehalten, ohne daß man den wahren Unterſchied zwiſchen ihnen einſah. Beide wurden von einander als verſchiedene Erdarten getrennt durch Pott, in ſeiner Lithogeognosia (1746). Er erwähnte hier, daß mehrere Chemiker die Verbindung der Schwefelſäure mit der Kalkerde als wahren Gyps betrachten, und gypsum arte factum nennen; doch glaubte er, zwiſchen dieſem und dem natürlichen Gyps Unterſchiede zu finden. Der Niederſchlag aus Schwefelſäure mit Kalkerde wurde im 18. Jahrhundert gewöhnlich als Selenit (von Selene, Mond) bezeichnet, an ein weiß glänzendes Mineral erinnernd, deſſen unter dieſer Benennung ſchon Dioskorides und Plinius erwähnen, und welches wahrſcheinlich eine Art Gyps war; jener Niederſchlag wurde ſo genannt, noch ehe man wußte, daß er wirklich mit dem Gyps gleich zuſammengeſetzt iſt. Von einem bei der Unterſuchung von Mineralwaſſer erhaltenen Selenit gab übrigens der Engländer Benjamin Allen in ſeiner Natural history of mineral Waters of Great Britain ſchon 1711 an, er enthalte Schwefelſäure und Kalkerde.

Der künſtlich dargeſtellte ſchwefelſaure Kalk wurde alſo von dem natürlich vorkommenden von den meiſten Chemikern als verſchieden betrachtet; während die Zuſammenſetzung des erſteren bekannt war, blieb die des zweiten im Dunkel. Daß in dem natürlichen Gyps Vitriolſäure enthalten ſei, behauptete Macquer 1747; ſeiner Meinung nach beſteht der Gyps aus zwei Subſtanzen, deren eine durch das Feuer verändert wird

wefelſaurer Kalk. wie der Kalk, während die andere unverändert bleibt, ebenſo wie der Mörtel aus Kalk und Sand beſtehe. Die Vitriolſäure befindet ſich nach Macquer in dem Beſtandtheil, den das Feuer nicht verändert. Den kalkartigen Beſtandtheil des Gypſes hielt jedoch Macquer für verſchieden von der gewöhnlichen Kalkerde. Endlich bewies Marggraf 1750, daß der Gyps aus Schwefelſäure und Kalkerde beſtehe, durch Zerlegung des Gypſes mit Weinſteinſalz, und durch Vergleichung der Eigenſchaften des künſtlichen Selenits mit denen des Gypſes. Ganz daſſelbe bewies Lavoiſier 1768, der noch außerdem zeigte, daß das Erhärten des gebrannten Gypſes mit Waſſer auf der Verwandlung des letzteren in Kryſtallwaſſer beruht.

wefelcalcium. Unreines Schwefelcalcium ſcheint Fr. Hoffmann dargeſtellt zu haben, deſſen Demonstrationes physicae curiosae (1700) die Wahrnehmung enthalten, auch ein in Deutſchland vorkommendes Mineral (Gyps?) könne ähnlich wie der Bologneſerſtein zu einem Phosphor gemacht werden; beſtimmt ſagt Marggraf 1750, daß der Gyps durch Calciniren mit brennbaren Subſtanzen zu einem Leuchtſtein wird. Einen ſolchen durch Glühen von Kalk (calcinirten Auſterſchalen) mit Schwefel zu bereiten, lehrte der Engländer Canton 1768; das ſo dargeſtellte Präparat erhielt den Namen des Canton'ſchen Phosphors.

---

ttererde. Zur Entdeckung der Bittererde gab die Einführung einiger ſie enthaltender Arzneien Anlaß, der magnesia alba und des Bitterſalzes.

anntwerden Bitterſalzes. Das Bitterſalz wurde gegen das Ende des 17. Jahrhunderts von England aus bekannt. Nehemias Grew ſtellte es aus dem Waſſer der Epſomer Mineralquelle dar, und beſchrieb es in ſeiner Schrift de salis cathartici in aquis Ebshamensibus et aliis contenti natura et usu (1695). Aus jener Zeit ſtammen die Namen sal anglicum, engliſches Salz, Epſomſalz, sal catharticum für das Bitterſalz. Der Gebrauch deſſelben nahm zu, als man es bald auch in anderen engliſchen Quellen entdeckte; Georg und Franz Moult ſtellten es von 1700 an in groſſer Menge aus dem Waſſer von Shootershill in Kent dar. Der Preis des Salzes wurde dadurch heruntergedrückt, daß im Jahre 1710 ein gewiſſer Engländer Hoy entdeckte, daſſelbe ſei in der Mutterlauge des Seeſalzes

enthalten, oder könne daraus [redacted]ch Vermiſchung mit Eiſenvitriol erhalten werden. In Deutſchland gab zuerſt Fr. Hoffmann 1717 Anlaß, daß das Bitterſalz aus dem Sedlitzer Waſſer dargeſtellt wurde; er berichtet auch, daß ſchon damals dieſes Salz in England und auch in Thüringen aus der Mutterlauge von Salzwerken in Menge bereitet wurde. Die Saidſchützer Quelle wurde 1726 entdeckt.

Im Anfange des 18. Jahrhunderts wurde noch ein bittererdehaltiges Präparat bekannt. Unter dem Namen magnesia alba oder Pulver des Grafen von Palma wurde ein von einem römiſchen Domherrn entdecktes Mittel verbreitet, deſſen Zubereitung einige Jahre hindurch unbekannt blieb. Welche Aehnlichkeit man zwiſchen dieſer Subſtanz und dem Braunſteine, der magnesia nigra, gefunden haben mochte, daß man den Namen des letzteren auf die erſtere übertrug, weiß ich nicht. Der Gießener Profeſſor Valentini veröffentlichte 1707 in einer Dissertatio de magnesia alba, ſie werde durch Einkochen, Glühen und Auslaugen der Salpetermutterlauge gewonnen. Dieſe Vorſchrift wurde anerkannt; bald darauf aber (1709) lehrte der Jenaer Profeſſor Slevogt die weiße Magneſia noch in anderer Weiſe bereiten, durch Präcipitation der Salpetermutterlauge mit fixem Alkali. Dies ſo dargeſtellte Präparat wurde auch als pulvis praecipitans nitrosus und magnesia nitri bezeichnet; als ein ſehr wechſelndes Gemiſch von kohlenſaurem Kalk und kohlenſaurer Bittererde hatte es höchſt unſichere mediciniſche Wirkung; daſſelbe war mit der Magneſia der Fall, welche Fr. Hoffmann bereiten lehrte. In ſeiner Sammlung Observationum physico-chymicarum selectiorum (1722) ſpricht dieſer von der Darſtellung und den Eigenſchaften der magnesia alba; aus der Salpetermutterlauge werde ſie auf trocknem Wege dargeſtellt durch Glühen, leichter auf dem naſſen Wege durch Präcipitation mittelſt Schwefelſäure oder fixen Alkali's. Er verwechſelt alſo hier den Gyps mit der unreinen Magneſia; obgleich er kurz vorher ſagt, die Magneſia unterſcheide ſich von dem Kalk, ſofern die erſtere mit Schwefelſäure ein (lösliches) Salz bilde, der letztere aber nicht. An einer anderen Stelle derſelben Schrift ſtellt er mit der Magneſia aus der Salpetermutterlauge die Erde zuſammen, welche aus der Kochſalzmutterlauge durch fixes Alkali gefällt werden könne, und macht darauf aufmerkſam, daß dieſe Erde auch in dem Bitterſalz enthalten ſei. Von dieſem letzteren Salze ſagt er noch in ſeiner Schrift über das Sedlitzer Bitterwaſſer (1724), es beſtehe aus Magneſia und Schwefel-

Bekanntwerden magnesia

[redacted]

Als unterscheidende Merkmale betrachtete er die verschiedene Löslichkeit [illegible] kohlensauren Salze, und des gebrannten Kalkes und der gebrannten

Magneſia in Waſſer. Zugleich entdeckte er die Beſtandtheile der eigentlichen (durch kohlenſaures Alkali niedergeſchlagenen) magnesia alba. Die Eigenthümlichkeit der Bittererde beſtätigte dann Marggraf 1759, und Bergman gab 1775 eine vollſtändigere Unterſuchung ihrer chemiſchen Eigenſchaften. Erkenntniß Bittererde als eigenthümlic

Black bezeichnete dieſe Erde als Magneſia; in Deutſchland brauchte man außer dieſem Namen noch andere: Erde aus dem Bitterſalz, Bitterſalzerde, Bittererde. Als Talkerde wurde ſie zuerſt von Werner bezeichnet. Hinſichtlich der Anſichten über ihre Conſtitution und hinſichtlich ihrer Reduction vgl. Thl. III, S. 58 bis 60, und S. 45 f. in dieſem Theil. Nachdem die Magneſia als ein Oxyd erkannt worden war, ſchlug H. Davy für das darin enthaltene Metall die Benennung Magnium vor, da die Bezeichnung Magneſium dem Metall des Braunſteins zu Theil geworden war (vergl. Mangan). Wie übrigens für das letztere die abgekürzte Benennung Mangan gebräuchlicher wurde, ließ man auch die Bezeichnung Magneſium häufiger auf das Metall in der Bittererde gehen.

Aus dem Vorhergehenden geht hervor, wie die Exiſtenz der Magneſia in Mineralquellen, in dem Seewaſſer und in der Mutterlauge des Salpeters und des Kochſalzes bekannt wurde. Im Mineralreiche fand ſie zuerſt Marggraf 1759 in dem Serpentinſtein, und gleich darauf auch im Speckſtein, Amianth und Talk. — Dieſe Mineralien waren vorher gewöhnlich zu den thonigen gerechnet worden; von dem Talk hatte Pott, der ihn 1746 unterſuchte, geglaubt, er ſei eine glasartige Erde, die mit Gypserde ſtark gemiſcht ſei. In ſeiner zweiten Fortſetzung zur Lithogeognoſie (1754) hatte er nochmals Unterſuchungen über den Talk und den Speckſtein veröffentlicht, ohne die Bittererde darin zu finden. — Das Vorkommen der phosphorſauren Magneſia in den Knochen entdeckten Fourcroy und Vauquelin 1803.

Das Erglühen der Bittererde mit Schwefelſäure beobachtete zuerſt Weſtrumb 1784. Darauf daß die Bittererde mit dem Ammoniak Doppelſalze bilden kann, machte ſchon Bergman aufmerkſam; die Exiſtenz derſelben wurde 1790 durch Fourcroy bewieſen.

Die chemiſche Erkenntniß der Alaunerde als einer eigenthümlichen ging hauptſächlich von der Unterſuchung aus, mit welcher Baſis die Alaunerd

Schwefelſäure in dem Alaun verbunden ſei. Man fand dieſe Baſis identiſch mit einem Hauptbeſtandtheil der Erdarten, welche ihrer plaſtiſchen Eigenſchaften wegen ſchon lange zur Töpferei benutzt worden waren.

Viel Verwirrung herrſcht in den Angaben, welche die Alten uns über die Subſtanz hinterlaſſen haben, die von den Griechen als στυπτηρία, von den Römern als alumen bezeichnet wurde. Sicher iſt, daß unter dieſen Namen ganz verſchiedenartige Subſtanzen zuſammengefaßt wurden, welchen ein ſtyptiſcher Geſchmack gemeinſam iſt. Die vollſtändigſten Angaben ſind uns zudem von Männern des Alterthums zugekommen, welche ſchwerlich aus Autopſie kannten, was ſie niederſchrieben, und ſo wird die richtige Deutung ihrer Ausſagen noch mehr erſchwert.

Die Subſtanz, welche als στυπτηρία bezeichnet wurde, war bereits ſchon vor dem 5. Jahrhundert v. Chr. bekannt; bei Herodot findet ſich dieſelbe erwähnt. Dioskorides giebt im 1. Jahrhundert nach Chr. von der στυπτηρία an, ſie komme vor in den Bergwerken Aegyptens, aber auch auf Melos (Milo), den Liparen, Sardinien, in Macedonien, Phrygien, Afrika, Armenien und anderen Gegenden. (Zu beachten iſt, daß Dioskorides ſtets von der στυπτηρία als einer natürlich vorkommenden Subſtanz ſpricht, nicht als von einer durch Kunſt darzuſtellenden.) Es gebe verſchiedene Arten, zum Arzneigebrauch dienen die στυπτηρία σχιστή (ſpaltbare, ſchiefrige), στρογγύλη (abgerundete, ſtangenförmige, ſtalaktitiſche), und ὑγρά (feuchte). Am beſten ſei die ſpaltbare; ſie ſei ſehr weiß und hin und wieder in haarförmige Auswüchſe übergehend, wie die, welche τριχῖτις (haarförmig, Haarſalz?) heiße, und aus Aegypten komme. Die zweite Art (στυπτηρία στρογγύλη) ſei πομφολυγώδης (blaſig oder traubig). Aus der kurzen Beſchreibung der dritten Art läßt ſich ſchließen, daß ſie, obwohl als στυπτηρία ὑγρά bezeichnet, doch feſt war, nur feucht anzufühlen. — Hinſichtlich der chemiſchen Eigenſchaften dieſer Subſtanzen wird von Dioskorides nichts Erhebliches gemeldet.

Plinius unterſcheidet gleichfalls mehrere Arten alumen. In Cypern komme weißes und ſchwarzes vor; jenes diene bei dem Färben der Wolle mit hellen Farben, dieſes bei dem Färben mit dunklen. Auch das Gold werde mit ſchwarzem alumen gereinigt (vermuthlich in der Operation, wie ſie Theil II, Seite 39 angegeben wurde). Es entſtehe durch Auswittern aus dem Geſtein (fit omne ex aqua limoque, hoc est, terrae exsudantis natura). Was bei Dioskorides στυπτηρία ὑγρα

heißt, wird bei Plinius alumen liquidum genannt, und davon ein alumen spissum unterſchieden. Ob das erſtere verfälſcht ſei, erkenne man mit dem Safte des Granatapfels; das ächte Alumen färbe ſich damit ſchwarz (vergl. Theil II, Seite 51). Auch das alumen spissum werde durch Galläpfel gefärbt (alterum genus est pallidae et scabrae naturae, et quod inficitur galla). Die ſpaltbare Varietät des alumen nennt Plinius alumen schiston, und er erwähnt gleichfalls, daß ſich an ihm jenes Haarſalz, die trichitis, bilde. Es entſtehe dieſe Art von Alaun, indem aus einem metallhaltigen Mineral (denn das iſt wohl chalcitis) etwas ausſchwitze und feſt werde (fit e lapide quod et chalcitin vocant: ut sit sudor quidam ejus lapidis in spumam coagulatus). Weiter ſei eine Abart des alumen diejenige, welche strongyle genannt werde. Von dieſer ſei zu verwerfen, was ſich leicht vollſtändig in Waſſer löſe. Beſſeres alumen dieſer Art werde auf Kohlen entwäſſert (coquitur per se carbonibus puris, donec cinis fiat). Alaun; Kennzeichen desſelben

Anwendung des Alauns fand — außer in der Medicin, wo er hauptſächlich als adſtringirendes Mittel gebraucht wurde — vorzüglich zur Bearbeitung der Häute und der Wolle Statt. Noch erzählt Gellius, in dem Kriege zwiſchen Mithridates und den Römern (um 87 vor Chr.) habe Archelaus, ein General des erſteren, einen hölzernen Thurm feuerfeſt gemacht, indem er ihn mit alumen überſtrichen habe.

Die vorhergehenden Angaben über die στυπτηρία oder das alumen laſſen ſich nicht wohl auf eine beſtimmte einzelne chemiſche Verbindung beziehen. Sie ſcheinen bald auf Alaunſtein oder Alaunſchiefer mit ausgewittertem Alaun oder einer Miſchung aus Alaun und Eiſenvitriol (Federſalz oder Haarſalz — Mineralien, deren Miſchung ebenſo unbeſtimmt zu ſein ſcheint wie die des alumen der Alten) gegangen zu ſein, bald auf unreinen Eiſenvitriol. Für die Annahme, daß manches alumen der Alten mit dem Alaun nahe übereinſtimmt, kann man vielleicht darin Grund finden, daß als Orte, woher das alumen kam, Milo und die lipariſchen Inſeln genannt werden, wo der Alaunſtein mit ausgewittertem Alaun häufig vorkommt. Viel alumen der Alten war aber auch gewiß unreiner, natürlich gebildeter und in ſtalaktitenförmigen oder traubigen Incruſtationen vorkommender Eiſenvitriol, wie denn wohl alles alumen eiſenhaltig war, und der zuſammenziehende Geſchmack nach Eiſenvitriol als Kennzeichen für den Gehalt an alumen betrachtet worden zu ſein ſcheint. So

aun; frühere Notizen über denſelben.

bezeichneten die Alten die eiſenhaltigen Waſſer als aquas aluminosas (vgl. Theil II, Seite 52). Dieſe Benennung gab Anlaß, daß man noch lange Zeit hindurch das Vorkommen von Alaun in Mineralwaſſern für etwas ſehr Gewöhnliches hielt; erſt Fr. Hoffmann widerlegte dieſen Irrthum.

Ueber die Benennung alumen iſt noch anzuführen, daß ſie nach Iſidorus von der Anwendung dieſer Subſtanz zum Färben hergenommen iſt; Alumen vocatur a lumine, quod lumen coloribus praestat tingendis. (Schwerlich läßt ſich aus dieſer Angabe mehr entnehmen, als daß etwas Alaunartiges im 7. Jahrhundert zum Färben gebraucht wurde; vgl. die Geſchichte der Farbſtoffe in dieſem Theil.)

Die Zubereitung des reineren, noch jetzt ſo genannten, Alauns ſtammt wahrſcheinlich aus dem Orient, und bei den arabiſchen Schriftſtellern finden wir über dieſen Körper zuerſt beſtimmtere Nachricht. Aber auch bei dieſen herrſcht einige Verwirrung, ſofern diejenigen, welche als Aerzte über den Alaun ſchreiben, alle ihre Angaben mit den Ausſagen des Dioskorides über deſſen unreine στυπτηρία in Zuſammenhang bringen. Von dem Einfluß dieſer Autorität war Geber freier, der den heutigen Alaun gut gekannt zu haben ſcheint. Er ſpricht von einem Eisalaun, welcher aus Roccha komme. Städte dieſes Namens gab es mehrere in der Nähe des Euphrats, wahrſcheinlich iſt es, daß derjenige Ort, von wo zu jener Zeit Alaun kam, mit dem identiſch iſt, der gewöhnliche Edeſſa heißt, aber ſelbſt in neuerer Zeit noch manchmal als Roccha bezeichnet wird. Den von dort kommenden Alaun lehrt Geber durch Umkryſtalliſiren reinigen, und auch gebrannten Alaun darſtellen; Alumen in vase terreo coquatur quousque humiditas evanuerit, et invenies alumen album spongiosum, leve et praeparatum pro sublimationibus et aliis diversis operibus, iſt die Vorſchrift, die er zur Bereitung des letzteren Präparates in ſeiner Schrift de investigatione magisterii giebt. Er ſpricht hier auch noch von mehreren anderen Sorten Alaun, indem er angiebt, alumen Jameni und alumen plumosum würden wie das alumen glaciale zubereitet. — Alle abendländiſchen Alchemiſten nach Geber kennen den Alaun gleichfalls; er wird hier gewöhnlich, zur beſtimmten Unterſcheidung von den Vitriolen, als alumen de rocca oder roccae bezeichnet, welche Benennung ſpäter in der Art verdreht wurde, daß die Franzoſen für jeden reinen Alaun den Ausdruck alun de roche gebrauchten.

Die Fabrication des Alauns breitete ſich von dem 13. Jahrhundert

an weiter aus. Zu dieſer Zeit beſtand eine Alaunſiederei in der Nähe von Smyrna, von welcher Michael Ducas Nachrichten hinterlaſſen hat. Sie wurde von Italienern betrieben; die Fabrication beſtand in dem Röſten des Alaunfelſes, in Auslaugen und Kryſtalliſiren. Um die Mitte des 15. Jahrhunderts wurden Alaunwerke auf der Inſel Iſchia durch einen genueſiſchen Kaufmann Bartholomäus Perdix oder Pernix angelegt, und um dieſelbe Zeit das Alaunwerk zu Tolfa im Kirchenſtaat durch Johannes de Caſtro. Schon Baſilius Valentinus ſpricht von Alaunwaſſern, welche ſich an mehreren Orten Deutſchlands finden, und nachweisbar wurde in dieſem Lande im 16. Jahrhundert Alaun geſotten. In England geſchah dies zuerſt im Anfange des 17. Jahrhunderts.

Alaun; Kenntniß deſſelb

Lange Zeit ſcheint man den Alaun von dem Vitriol nicht ſcharf getrennt zu haben; es weiſt darauf hin, daß noch bei den Schriftſtellern des 13. Jahrhunderts ſtets die alumina und vitriola neben einander als zuſammengehörige Körper genannt werden. Daß der Begriff des Alauns noch nicht vollkommen feſtgeſtellt war, geht auch daraus hervor, daß zu jener Zeit immer auf mehrere Arten Alaun, wie auf mehrere Arten Vitriol, hingewieſen wird, obgleich damals nur Ein reiner Alaun bekannt ſein konnte. (Mehrere Stellen, die dieſes zeigen, habe ich im III. Theil, S. 339 f., angeführt.) Man ſcheint lange metallhaltigen Alaun als reinen betrachtet zu haben, und alſo darüber nicht klar geweſen zu ſein, daß ein Metallgehalt für den Alaun nicht weſentlich iſt. Noch Agricola war in ſeiner Schrift de re metallica der Anſicht, der Vitriol ſei reicher an Erde, als der Alaun. Er ſagt von den Mineralien, welche nach dem Röſten Alaun und Vitriol enthalten: Ex his alumen et atramentum sutorium (Vitriol) confiunt; nec mirum; succi enim sunt cognati, et in hac re solum differunt, quod illud minus, hoc magis sit terreum. — Paracelſus unterſchied zuerſt richtig den Alaun von dem Vitriol nach der darin enthaltenen Baſis; die Stelle, wo er ſich hierüber am deutlichſten ausſpricht, iſt im III. Theile, Seite 64, bereits mitgetheilt worden.

Es fragte ſich jetzt, welcher Art die Erde ſei, die man als Baſis des Alauns erkannt hatte. (Ueber die Erkenntniß der Schwefelſäure im Alaun vergl. die Geſchichte des erſteren Körpers, im III. Theile, Seite 303.) Lange Zeit wird dieſe Erde als eine kalkichte bezeichnet, mehr wegen der

Unterſuchun Erde in dem Erkenntniß den als ein genthümlic

Verſuchung der in dem Alaun; unterſcheidet derſelben als einer eigenthümlichen.

Unbeſtimmtheit dieſes Begriffes, als wegen der Erkenntniß beſtimmter Aehnlichkeiten zwiſchen der Baſis des Alauns und der eigentlichen Kalkerde. So wird in des Libavius Alchymia (1595) der geröſtete Alaunſtein als calx bezeichnet. Stahl vorzüglich vertheidigte, daß die Baſis des Alauns von der Natur des Kalkes oder der Kreide ſei; in ſeinem Specimen Becherianum (1702) ſagt er, das alumen ustum habe alle Eigenſchaften, durch welche ſich die terrae calcariae im Allgemeinen auszeichnen; weiterhin verſichert er, aus dem Vitriol könne Alaun gemacht werden, indem man ſeine Säure an Kreide binde: vitriolum creta praecipitari potest, ut omissa metallica sua substantia aluminosum evadat; und endlich drückt er ſich ganz beſtimmt aus: acidum sulphuris cum terra figulina, aut creta, in alumen abit. In ſeiner »Betrachtung von den Salzen« (1723) ſagt er: »Was den Alaun betrifft, ſo ſcheint dasjenige Weſen, womit das ſchwefelichte Acidum zu dieſer mäßig ſauren und zu trockner cryſtalliſchen consistenz gereichlichen Vermiſchung gelanget, eine ſubtile, ſchlammichte Erde zu ſein. — — Es giebt auch die Kreide, mit dieſem acido vermenget, eine gleichmäßige alaunichte Art.« So ſagt auch Boerhave in ſeinen Elementis chemiae (1732): Quando idem acidum (sulphuricum) saxa calcaria rodit, cumque iis concrescit, alumina constituit (vergl. auch Theil III, Seite 308). Dieſe Anſicht wurde von den meiſten Schülern Stahl's angenommen.

Es waren inzwiſchen damals ſchon Wahrnehmungen gemacht worden, welche auf eine richtigere Anſicht über die im Alaun enthaltene Erde hätten hinführen können. Schon Ettmüller ſagt in ſeiner Chymia rationalis ac experimentalis (1684), man erhalte Alaun bei der Behandlung des Thons mit Schwefelſäure. Ebenſo ſagt Stahl in ſeiner Abhandlung von den Salzen (1723), er habe aus gebrannten Thongefäßen, die der Einwirkung der Schwefelſäure ausgeſetzt geweſen ſeien, einen wahren Alaun gezogen. Fr. Hoffmann ſprach zuerſt aus, ihm ſcheine die Erde im Alaun eigenthümlicher Natur zu ſein. In ſeiner Sammlung observationum physico-chymicarum selectiorum (1722) ſagt er, die Säure ſei in den Vitriolen dieſelbe wie im Alaun, nur durch die Baſis ſeien dieſe Körper verſchieden; nam vitrioli caput mortuum metallicae indolis est: aluminis vero terra valde spongiosa, subtilis, bolaris sui generis videtur. — Cl. J. Geoffroy machte mehrere Beobachtungen über den Alaun in den Memoiren der Pariſer Akademie bekannt. 1724

gab er an, daß ſchlechtes Bouteillenglas, welches durch Säuren überhaupt angegriffen werde, mit Vitriolſäure wahren Alaun gebe. 1727 bemerkte er, daß nach der allgemeinen Anſicht die Erde des Alauns kalkiger Natur ſein ſolle; er habe aber wahrgenommen, daß dieſe Baſis hauptſächlich in den thonigen Erden ſtecken müſſe, denn dieſe geben mit Schwefelſäure Alaun. Er zog aber aus dieſer Thatſache nicht die richtige Schlußfolgerung, ſondern 1744 meinte er, die Baſis des Alauns möge eine calcinirte vegetabiliſche oder thieriſche Erde ſein, weil er mit Schwefelſäure und gebrannten Knochen oder Holzaſche Salze bekommen hatte, die ihm wie Alaun vorgekommen waren. — Pott behauptete in ſeiner Lithogeognoſie (1746), der Thon gebe mit Schwefelſäure Alaun; er nennt auch die Baſis dieſes Salzes eine thonichte Erde, ſcheint jedoch ihren weſentlichen Unterſchied von der Kalkerde noch nicht eingeſehen zu haben, obgleich er berichtet, niemals aus Kalkerde und Schwefelſäure Alaun erhalten zu haben. Erſt Marggraf zeigte 1754 in den Schriften der Berliner Akademie, daß die Erde im Alaun von der Kalkerde ganz verſchieden iſt, ſofern ſie andere Salze bildet und aus dem Salmiak das flüchtige Laugenſalz nicht austreibt; er zeigte weiter, daß die Erde des Alauns auch in dem Thon enthalten, aber hier noch mit Kieſelerde verbunden iſt. Er unterſuchte beſonders genau, welche Eigenſchaften die reine Alaunerde in Miſchung mit anderen Körpern im Feuer annimmt.

Unterſuchung Erde in dem Erkenntniß d ben als eine genthümlich

Hinſichtlich der Eigenſchaften der Alaunerde will ich hier noch bemerken, daß ſchon Hellot 1739 angegeben hatte, die Erde, welche er aus Thon durch Schwefelſäure gezogen und dann mit fixem Alkali niedergeſchlagen hatte, werde durch Glühen faſt unauflöslich in Säuren. — Daß die feuchte Alaunerde in Aetzkali löslich iſt, beobachtete zuerſt Klaproth 1789.

Obgleich nun die Eigenthümlichkeit der Alaunerde nachgewieſen worden war, hielten es doch mehrere Chemiker für wahrſcheinlich, daß dieſe Erde keine ſo einfache ſei, als die anderen Erden, und namentlich wurde behauptet, die Alaunerde ſei nur eine Abänderung der Kieſelerde. Cl. J. Geoffroy hatte ſchon 1746 behauptet, der Kieſel werde durch wiederholte Calcination in eine abſorbirende, in Säuren vollkommen lösliche Erde verwandelt. Pott in ſeiner zweiten Fortſetzung zur Lithogeognoſie (1754) leugnete dies, gab aber an, daß Kieſelerde mit Kali geſchmolzen, zu einer alkaliſchen Erde werde, die ſich in mehreren Säuren löſe, und

Frühere Anſ über die Entſt der Alaunerd Kieſelerd

ltere Anſichten über die Entſtehung der Alaunerde aus Kieſelerde.

mit Vitriolſäure einen Selenit bilde. Endlich behaupteten der Bergrath Pörner zu Freiberg 1769 und Baumé 1770, die Kieſelerde werde durch Kali ſo verändert, daß ſie mit Schwefelſäure Alaun gebe. Baumé's Beweis ſchien beſonders überzeugend; er ſchmolz Kieſel mit Kali zuſammen, behandelte die Kieſelfeuchtigkeit mit Schwefelſäure, und erhielt ſo Alaun. Die Unrichtigkeit dieſer Behauptung zeigte 1776 Scheele; er wies nach, daß das von Baumé angegebene Reſultat erhalten wird, wenn man die Kieſelfeuchtigkeit in irdenen Schmelztiegeln bereitet, daß aber die Alaunerde alsdann nicht von einer Veränderung der Kieſelerde herkommt, ſondern aus dem Material des Tiegels, der bei dieſer Operation angegriffen wird. Scheele bewies ſeine Meinung, indem er das von Baumé angegebene Verfahren wiederholte, aber eiſerne Schmelztiegel anwandte; die ſo dargeſtellte Kieſelfeuchtigkeit gab mit Schwefelſäure keinen Alaun. Doch erklärten ſich noch immer bedeutende Autoritäten für Baumé's Anſicht; ſo Buffon 1778 in ſeinen Epoques de la nature, und noch 1784 Profeſſor Storr in Tübingen; Meyer in Stettin und Wiegleb gaben deshalb 1785 abermalige Beweiſe dafür, daß die Kieſelerde ſich nicht in Alaunerde umwandeln läßt.

Andererſeits hielt es Baron 1760 für wahrſcheinlich, daß die Alaunerde ein metalliſcher Kalk ſei; ſie zeige überhaupt wenig Aehnlichkeit mit den eigentlichen Erden, gebe mit Säuren Salze von adſtringirendem Geſchmack, gerade ſo wie die Metallkalke, und der Alaun habe vollkommene Aehnlichkeit mit den metallhaltigen Vitriolen. Die Zerlegung der Thonerde gelang indeß erſt viel ſpäter (vergl. Seite 45 f.), und die Eigenſchaften des darin enthaltenen Metalls, des Aluminiums, konnten erſt ſtudirt werden, nachdem durch Oerſtedt 1826 das Chloraluminium und durch Wöhler 1827 daraus das Metall ſelbſt dargeſtellt worden war.

Anſichten über den Gehalt des Alauns.

Mit der Erkenntniß einer eigenthümlichen Erde in dem Alaun war die Conſtitution dieſes Salzes noch nicht vollſtändig erforſcht; viel länger dauerte es, bis man den Alaun als ein Doppelſalz von ſchwefelſaurer Thonerde und ſchwefelſaurem Alkali erkannte.

Schon im 16. Jahrhundert ſetzte man der rohen Alaunlauge Alkali zu. Agricola und Libavius erwähnen des ſchon damals gebräuchlichen Zuſatzes von (gefaultem) Urin. Als Grund deſſelben giebt Libavius nur an, man bezwecke dadurch den in der Lauge enthaltenen Vitriol abzuſcheiden. Der in jener Zeit dargeſtellte Alaun mußte alſo zum großen

Theil Ammoniakalaun ſein. Noch Kunkel, in ſeinem Laboratorium chymicum (1716 veröffentlicht), ſagt ausdrücklich, in dem Alaun ſei flüchtiges Laugenſalz enthalten, und Fr. Hoffmann erklärt in ſeiner Sammlung observationum physico-chymicarum selectiorum (1722) die Behauptung früherer Schriftſteller, aus dem Weinſtein laſſe ſich durch Deſtillation bei Zuſatz von Alaun ein flüchtiges Salz gewinnen, durch die Annahme, man habe hier Alaun angewandt, bei deſſen Bereitung Urin zugeſetzt worden ſei, und das flüchtige Salz ſtamme alſo nicht aus dem Weinſtein, ſondern aus dem Alaun. Hoffmann berichtet auch, man ſetze ſtatt des Urins Pottaſche zu, und giebt für die Nothwendigkeit des Zuſatzes eine Erklärung, welche bis gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts angenommen blieb. Merkwürdig ſei es, ſagt er in der eben angeführten Schrift, daß die rohe Alaunlauge nicht zum Kryſtalliſiren zu bringen ſei, wenn man nicht Pottaſche oder ein anderes Alkali zuſetze. Das ſei deshalb nothwendig, weil die rohe Lauge zu ſauer und auch mit einer ſchwefligen und fetten Subſtanz beladen ſei, die das Kryſtalliſiren hindere; der Zuſatz von Alkali neutraliſire die überſchüſſige Säure und abſorbire die fette ſchweflige Beimiſchung. Doch glaubte damals kein Chemiker, daß Alkali als ein nothwendiger Beſtandtheil in die Zuſammenſetzung des Alauns eingehe; die vielen oben angeführten Erfahrungen, wo man aus bloßem Thon durch Schwefelſäure Alaun erhalten hatte, ſprachen dagegen, ebenſo wie ſpäter dieſe Erfahrungen zu Anhaltspunkten für die Erkenntniß wurden, daß das Kali im Mineralreich viel häufiger verbreitet iſt, als man es lange geglaubt hatte. — Marggraf bemerkte 1754, daß die Erde, welche er aus dem Alaun mittelſt Alkali's gefällt und durch langes Auswaſchen gereinigt hatte, mit Schwefelſäure keinen Alaun gab, außer wenn auch noch Alkali zugeſetzt wurde; er erklärte dies gleichfalls ſo, die überſchüſſige Schwefelſäure müſſe durch das Alkali weggenommen werden. — Bergman publicirte 1767 eine Abhandlung über die Läuterung des Alauns, wonach er ſogar den Zuſatz von Alkali zur Rohlauge als ſchädlich verwirft; man beabſichtige damit nur die überflüſſige Säure zu ſättigen, eine gewiſſe Fettigkeit wegzunehmen, und das Vitrioliſche abzuſondern, aber das Alkali ſchlage auch einen Theil der Alaunerde nieder, und verringere ſo die Ausbeute. Er ſchlug vor, ſtatt des Alkali's reinen Thon zuzuſetzen. — Daß eine überſchüſſige Vitriolſäure nicht die Urſache davon ſein könne, daß die Rohlauge nur ſelten kryſtalliſirten

Anſichten über Alkaligehalt Alauns.

Irrthum über den Kaligehalt des Alauns.

Alaun giebt, zeigte Engeſtröm 1774, aber auch er erkannte noch nicht, daß in dem Alaun nothwendig Alkali enthalten iſt. Gegen Engeſtröm vertheidigte Bergman 1776 die ältere Anſicht. Uebrigens wußten Bergman und Scheele zu jener Zeit recht gut, daß der meiſte Alaun Alkali in ſich enthält, aber ſie betrachteten dieſes als eine Verunreinigung. — Aus Marggraf's Erfahrung, daß die reine Alaunerde erſt dann mit Schwefelſäure Alaun bilde, wenn noch Alkali hinzukomme, ſchloß zuerſt Lavoiſier (bei Gelegenheit der Analyſe einiger italieniſcher Mineralwaſſer, welche in den Pariſer Memoiren für 1777 veröffentlicht wurde), daß die Baſis des Alauns keine einfache Erde ſei, ſondern Alaunerde mit einem Drittheil oder der Hälfte ihres Gewichts von fixem Alkali verbunden. Dieſe Anſicht fand jedoch keinen Anklang bei den Chemikern; ſo wird noch in Fourcroy's Elements d'histoire naturelle et de chimie (1793) der Alaun als reine ſchwefelſaure Thonerde angeführt. Ueberzeugend bewieſen ſeinen weſentlichen Gehalt an Alkali erſt Chaptal und Vauquelin 1797; der letztere erkannte auch, daß ſich darin ſchwefelſaures Kali und ſchwefelſaures Ammoniak vertreten können, und gab an, daß man die Bildung von Alaun aus thonerdehaltigen Mineralien mit Schwefelſäure als ein Anzeichen eines Kaligehalts der erſteren betrachten könne.

Daß eine Alaunlöſung bei Zuſatz alkaliſcher Subſtanzen würfelförmige Kryſtalle giebt, entdeckte Sieffert 1772 (er kochte Alaun mit Kalk).

Längere Zeit glaubte man, das ſchwefelſaure Natron könne nicht mit ſchwefelſaurer Thonerde eine alaunartige Verbindung bilden, bis Zellner in Pleß 1816 die Exiſtenz des Natronalauns darthat.

Pyrophor.

Von dem Alaun leitete ſich die Darſtellung des Pyrophors ab, eines Präparates, welches in früherer Zeit die Chemiker vielfach beſchäftigte. Wir wollen ſeine Geſchichte hier einſchalten.

Schon Boyle ſpricht in ſeinen Observations on the aërial noctiluca (1680) von einem Körper, der trocken, hart und pulveriſirbar ſei, welcher aber bei Contact mit der Luft in kurzer Zeit ſich ſtark erhitze und ſogar einige Feuererſcheinungen zeigen könne. Doch giebt er über die Zubereitung und die Beſtandtheile dieſes Körpers nichts Genaueres an. — Die Darſtellung des Pyrophors beſchrieb zuerſt Homberg 1711, nachdem

er ſchon 30 Jahre früher die Entdeckung deſſelben zufällig gemacht hatte. Pyroph
Ihn hatte damals eine vornehme Perſon erſucht, aus den Excrementen von Menſchen ein geruchloſes weißes Oel darzuſtellen; dieſes Präparat figire nämlich das Queckſilber zum feinſten Silber. Homberg unterzog ſich dem Auftrag, allein trotz der Sorgfalt, mit welcher die Diät derjenigen geregelt wurde, deren Excremente man zur Darſtellung des gewünſchten Präparates anwandte (nichts Anderes als feines weißes Brot und Champagner durfte von jenen genoſſen werden), wurde das letztere nicht erhalten. Unter den mannichfaltigen Zuſätzen, mit welchen Homberg die rohe Materie deſtillirte, um ein farbloſes Oel zu erhalten, befand ſich auch Alaun; und wenn dieſer angewandt worden war, entzündete ſich mehrmals der Rückſtand in der Retorte, als nach der Beendigung der Deſtillation die Vorlage abgenommen wurde. Dieſe Beobachtung vernachläſſigte Homberg bis 1711, wo er zufällig wieder daran erinnert wurde, und genauer unterſuchte, unter welchen Umſtänden man ein Präparat erhält, welches erkaltet ſich an der Luft entzündet. Er gab damals die Vorſchrift, gleiche Theile friſchen Menſchenkoth und römiſchen Alaun über gelindem Feuer zu trocknen und dann in einem Glaskolben mit langem Halſe zu calciniren; ſtatt des Kothes könne man, meinte Homberg, vielleicht auch Harn nehmen. Er erklärte die Entzündung des Präparates an der Luft durch die Annahme, in ihm ſei waſſerfreies Salz mit leicht entzündlichem Oel enthalten. Das waſſerfreie Salz erhitze ſich mit der Feuchtigkeit der Luft (ähnlich wie gebrannter Kalk mit Waſſer) ſo ſtark, daß dadurch das leicht entzündliche Oel in Brand gerathe. — Homberg bezeichnete dieſes Präparat als einen Phosphorus; es wurde ihm bald der paſſendere Namen Pyrophorus beigelegt, und dieſer ſpäter auf jeden Körper übergetragen, welcher durch Berührung mit der Luft ſich entzündet.

L. Lemery zeigte 1714, daß zur Bereitung des Homberg'ſchen Pyrophors der Menſchenkoth entbehrlich ſei; aus Alaun mit Blut, Eidotter, ſpaniſchen Fliegen, Regenwürmern, Fleiſch, Holz, Mehl und anderen brennbaren Subſtanzen erhielt er guten Pyrophor, aber ſeine Arbeit hatte keinen Erfolg, wenn er ſtatt des Alauns ein anderes Salz anwandte. 1715 gab er die Erklärung, bei der Darſtellung verändere die brennbare Subſtanz die Säure im Alaun zu Schwefel, dieſer und das noch vorhandene Brennbare entzünden ſich durch die Erhitzung, welche die kalkartige Maſſe

Pyrophor. im Pyrophor bei der Berührung mit der Feuchtigkeit der Luft hervorbringe.

Le Jay de Suvigny zeigte 1760, daß die Bereitung des Pyrophors auch bei der Anwendung von Glauberſalz, ſchwefelſaurem Kali und anderen ſchwefelſauren Salzen ſtatt des Alauns gelinge. Er zog den Schluß, es bilde ſich bei der Bereitung ſehr concentrirte Schwefelſäure und Schwefel; erſtere erhitze ſich mit der Feuchtigkeit der Luft bis zur Entzündung des letzteren.

Lavoiſier erklärte 1777 die Entzündung des Pyrophors in der Art, daß bei der Bereitung deſſelben die Schwefelſäure im Alaun zu Schwefel reducirt werde, welcher in Berührung mit der Luft wieder zu Säure verbrenne; die Entzündung des Pyrophors beruhe auf einer Vereinigung mit Sauerſtoff.

In demſelben Jahre gab Scheele eine Erklärung dafür in ſeiner Abhandlung von Luft und Feuer. Er behauptete, es entſtehe nur dann ein Pyrophor, wenn ſich Schwefelleber bilde und Kohle vorhanden ſei; die Ingredienzien zur Bereitung des Pyrophors müſſen nach ihm nothwendig Schwefel (oder Schwefelſäure), Kali und Kohle enthalten. Er zeigte, daß die Entzündung nur in ſauerſtoffhaltiger und zugleich feuchter Luft vor ſich gehe. Während der Bereitung des Pyrophors vereinige ſich die entſtehende Schwefelleber mit Phlogiſton; dieſes werde ausgetrieben durch die Feuchtigkeit der Luft, und verbinde ſich mit ihrem Sauerſtoff zu Hitze. — Dagegen behauptete Göttling 1786, man erhalte auch einen Pyrophor bei Anwendung von alkalifreien Subſtanzen, was Scheele in demſelben Jahre zu widerlegen ſuchte.

Proust beſtritt 1778, gegen Suvigny, daß in jedem Pyrophor freie Schwefelſäure enthalten ſei. Pilatre de Rozier behauptete 1780, in jedem Pyrophor befinde ſich etwas Phosphor, der die Entzündung veranlaſſe; der Engländer Bewly meinte 1786, in der Luft ſei eine ſalpeterartige Säure, und auf der Zerſetzung dieſer durch das Brennbare des Pyrophors beruhe die Entzündung deſſelben.

Zwiſchen dieſen Theorien über den Pyrophor ſchwankte man in dem vorigen Jahrhundert. Nach Davy's Entdeckung der Alkalimetalle glaubte man in der Bildung derſelben und ihrer großen Affinität zum Sauerſtoff die Urſache der Entzündlichkeit des Pyrophors zu finden, ohne daß jedoch auch dieſe Theorie genügende Erklärung für alle pyrophoriſchen Erſchei-

nungen gegeben hätte. Die in diesem Jahrhundert aufgestellten Ansichten kann ich hier als bekannt übergehen.

Ultramarin

Es mögen hier noch einige Angaben über den Lasurstein oder das Ultramarin Platz finden. Es ist sehr wahrscheinlich, daß es dieses Mineral war, was die Alten als Sapphir bezeichneten. Das Wort Lasur soll aus dem Persischen stammen, und blaue Farbe bedeuten; es ging frühe in die abendländischen Sprachen über; schon im 6. Jahrhundert brauchte der Grieche Leontius die Bezeichnung λαζούριον für eine blaue Farbe, und in den folgenden Jahrhunderten kommt dieses Wort häufig vor. Als lapis lazuli wird ein blaues Mineral schon im 13. Jahrhundert bezeichnet; die lateinischen Schriftsteller jener Zeit haben gewöhnlich für Lasur oder Lazur das verstümmelte Wort Azur, welches übrigens häufig für jede schöne blaue Farbe, nicht ausschließlich für den Lasurstein, gebraucht wurde.

Der Bereitung einer Farbe aus dem Lasurstein wird schon im 11. Jahrhundert erwähnt. Diese ächte Farbe, welche nach Europa über das Meer kam, wurde von dem Kupferlasur schon im Anfange des 16. Jahrhunderts als azurrum ultramarinum unterschieden.

Frühere Nachahmungen des Ultramarins bestanden in der Anfertigung blauer Glasflüsse. In dem 17. Jahrhundert war man der Meinung, die blaue Farbe des ächten Lasursteins rühre von einem Gehalt an Kupfer her. Marggraf bewies 1758, daß dieses nicht der Fall sei; er glaubte, die Bestandtheile dieses Minerals seien Kalkerde, Flußspath und etwas Kieselerde, und das färbende Princip etwas Eisen. Klaproth fand 1795 als seine Bestandtheile Kieselerde, kohlensauren Kalk, Alaunerde, schwefelsauren Kalk, Eisenoxyd und Wasser. Guyton de Morveau betrachtete 1800 als die Ursache der blauen Farbe des Lasursteins einen Gehalt an Schwefeleisen. Die späteren Untersuchungen, welche mit der Entdeckung Guimet's in Frankreich und C. G. Gmelin's (1827) über die künstliche Darstellung des Ultramarins in Zusammenhang stehen, können hier nicht aufgezählt werden.

Zirkonerde

Die Zirkonerde wurde 1789 durch Klaproth entdeckt. Vor ihm hatte Wiegleb 1787 die Zerlegung des Zirkons von Ceilon versucht,

Zonerde. und als Beſtandtheile Kieſelerde, Bittererde, Kalkerde und Eiſen zu finden geglaubt. Klaproth zeigte 1789, daß der Zirkon außer Kieſelerde und ſehr wenig Eiſenoxyd hauptſächlich aus einer neuen Erde beſtehe, welche er Zirkonerde nannte, und deren chemiſche Eigenſchaften er genauer beſchrieb. 1795 wies Klaproth dieſe Erde auch als einen Beſtandtheil des Hyacinths von Ceilon nach, und zeigte, daß dieſe beiden bisher meiſt für verſchieden gehaltenen Mineralien einerlei Zuſammenſetzung haben. (Werner hatte indeß bereits den Zirkon als identiſch mit dem Hyacinth betrachtet, Bergman und Achard aber hatten als Beſtandtheile des letzteren Thonerde, Kieſelerde, Kalkerde und Eiſen angegeben.) Klaproth's Entdeckung wurde 1797 durch Guyton de Morveau und durch Vauquelin beſtätigt, welche namentlich die franzöſiſchen Hyacinthen mit denen von Ceilon gleich zuſammengeſetzt fanden, und die darin enthaltene eigenthümliche Erde weiter unterſuchten.

ererde. Die Ytererde entdeckte Johann Gadolin, Profeſſor der Chemie zu Abo, 1794 in dem nach ihm benannten, 1788 zu Ytterby in Schweden aufgefundenen, Mineral. Er veröffentlichte in den Abhandlungen der ſchwediſchen Akademie für 1794 eine Zerlegung dieſes Minerals, und hielt einen Beſtandtheil deſſelben für eine neue eigenthümliche Erde. Dieſe Entdeckung wurde 1797 durch Ekeberg beſtätigt, welcher der neuen Erde die noch gebräuchliche Bezeichnung beilegte, und 1800 durch Klaproth und durch Vauquelin. Die neueren Unterſuchungen darüber, daß, was man früher als reine Ytererde betrachtete, ein Gemenge verſchiedener Körper iſt, ſind bekannt.

ryllerde. Die Beryllerde wurde 1798 durch Vauquelin in dem Beryll entdeckt; bis dahin war dies Mineral für eine Verbindung von Kieſelerde mit Thonerde (nach Bindheim, 1790) oder Kalkerde (nach Heyer, 1791) gehalten worden. Daß die in dem Beryll enthaltene Erde keine Thonerde ſei, erkannte Vauquelin zuerſt daran, daß die erſtere mit Schwefelſäure und Kali keinen Alaun bilde; er fand bald noch andere unterſcheidende Reactionen. Dieſelbe Erde fand Vauquelin auch in dem Smaragd (in welchem Klaproth und er bisher Kieſelerde und Thonerde als die weſentlichen Beſtandtheile zu finden geglaubt hatten); die mineralogiſche Identität des Berylls und des Smaragds hatte Hauy ſchon vorher entdeckt, und Vauquelin veranlaßt, die chemiſche Unterſuchung beider Mineralien vorzunehmen. Vauquelin enthielt ſich zuerſt, der neuen

Erde einen Namen zu geben; die Herausgeber der Annales de chimie nannten ſie von ihrer Eigenſchaft, ſüß ſchmeckende Salze zu bilden, Glycinerde, zu Deutſch Süßerde (γλυκύς, ſüß). Die deutſchen Chemiker (namentlich Link 1799 und Klaproth 1800) verwarfen dieſe Benennung, weil noch andere Körper ſüße Salze bilden, und ſchlugen dafür die Bezeichnung Beryllerde vor.

Ueber die Reduction dieſer Erden vergl. Seite 60 im III. Theil.

Cererde. Klaproth unterſuchte 1803 das jetzt als Cerit benannte Mineral von der Baſtnäsgrube bei Riddarhyttan in Schweden (dieſes war früher für Tungſtein gehalten, aber von den Brüdern d'Elhujart 1783 als verſchieden davon erkannt, ſodann von Bergman für eine Verbindung von Kieſelerde, Eiſen und Kalkerde gehalten worden), und fand darin einen neuen eigenthümlichen erdartigen Beſtandtheil, welchen er von ſeiner Eigenſchaft, bei dem Glühen hellbraun zu werden, Ochroiterde und das Mineral ſelbſt Ochroit nannte. Gleichzeitig unterſuchten daſſelbe Mineral Berzelius und Hiſinger, entdeckten gleichfalls den neuen Beſtandtheil, betrachteten ihn aber als ein Oxyd, deſſen Metall ſie nach dem damals von Piazzi (1801) neu entdeckten Planeten Ceres Cerium, das Mineral ſelbſt Cerit, nannten; ſie fanden, daß verſchiedene Oxydationsſtufen dieſes Metalls exiſtiren. Klaproth trat dieſen Anſichten bei, nannte aber das Metall Cererium. Moſander's Arbeiten darüber, daß die früher für rein gehaltenen Verbindungen des Ceriums Gemenge aus Verbindungen dreier Metalle, des Ceriums, Lanthans und Didyms, ſind, gehören der neueſten Zeit an.

Thorerde. Ich habe ſchon im III. Theil, Seite 54, angeführt, daß Berzelius früher einen Körper für eine eigenthümliche Erde anſah und als Thorerde bezeichnete, welchen er ſpäter als baſiſch-phosphorſaure Yttererde erkannte. 1828 entdeckte er in einem (ſeitdem als Thorit benannten) Mineral aus der Nähe von Brevig in Norwegen eine eigenthümliche Erde, welche er jetzt als Thorerde unterſchied, da ſie mehrere Eigenſchaften zeigt, welche der früher ſo benannten Subſtanz beigelegt wurden.

Kieſelerde. Die an Kieſelerde reichen Mineralien wurden ſchon frühe wegen ihrer Härte und ihrer Anwendbarkeit zur Glasbereitung unterſchieden. Ein

Kieſelerde. gemeinſamer Grundſtoff wurde in ihnen zuerſt während des 17. Jahrhunderts angenommen; Becher glaubte, die eine ſeiner drei elementaren Erden (vergl. Theil II, Seite 277 f.), die terra vitrescibilis, ſei in vorzüglicher Menge in den kieſelartigen Mineralien enthalten. Aus der genaueren Unterſuchung dieſes hypothetiſchen Grundſtoffs, der im Deutſchen gewöhnlich als glasartige oder glasachtige Erde bezeichnet wurde, bildeten ſich unſere jetzigen Kenntniſſe über die Kieſelerde aus.

Bindung derſ. mit alkaliſ. Subſtanzen. Als Kennzeichen der glasachtigen Erde werden ſchon im 17. Jahrhundert angegeben, daß ſie mit Säuren nicht aufbrauſe, im Feuer für ſich keine Veränderung erleide, aber mit paſſenden Zuſätzen zu Glas ſchmelze. Auf der letzteren Eigenſchaft beruht die genauere Erkenntniß vieler kieſelhaltiger Körper; wir wollen gleich hier Einiges darüber mittheilen, wie man die Verbindungen der Kieſelerde mit baſiſchen Körpern kennen lernte.

Ich habe über die Glasbereitung ſchon im II. Theil, Seite 123, 125, 127, 131, Mehreres angeführt, wohin ich hier verweiſe *). Als die eigentlichen Beſtandtheile deſſelben giebt ſchon Plinius Sand

---

Färbung des Glaſes. *) Es mag hier Einiges über die Färbung des Glaſes im Allgemeinen Platz finden; genauere Angaben darüber werde ich bei der Geſchichte der einzelnen Metalle beibringen. Bei dem häufigen Vorkommen von Metalloxyden in den Körpern, welche zur Glasbereitung dienen, mußte man wohl eher farbiges Glas, als weißes erhalten, und noch Plinius ſagt, das geſchätzteſte Glas ſei dasjenige, welches dem Kryſtall an Farbenloſigkeit am nächſten komme (vergl. die zunächſt angeführte Stelle). Gefärbt ſind die älteſten Gläſer, welche man unter den ägyptiſchen Antiquitäten gefunden hat. Nach dem Zeugniß des L. A. Seneca ſoll Demokrit von Abdera (im 5. Jahrhundert vor Chr.) die Kunſt, den Smaragd künſtlich nachzubilden, erfunden haben, und Theophraſt (um 300 vor Chr.) gedenkt in ſeiner Schrift περὶ λίθων der Färbung des Glaſes durch Kupfer. In dem Anfange unſerer Zeitrechnung werden gefärbte Glasflüſſe ſehr oft erwähnt, und Plinius ſagt ausdrücklich, man verfertige Glas von allen Farben. (Fit et tincturae genere Obsidianum, et totum rubens vitrum, atque non translucens, haematinon appellatum. Fit et album, et murrhinum aut hyacinthos sapphirosque imitatum, et omnibus aliis coloribus. Nec est alia nunc materia sequacior, aut etiam picturae accommodatior. Maximus tamen honos in candido translucentibus, quam proxime crystalli similitudine.) Klaproth fand in altem römiſchem Glas von rother Farbe vorzüglich Kupfer(oxydul), in grünem gleichfalls Kupfer (oxyd), in blauem vorzüglich Eiſen. Nach Klaproth war in dem letzteren kein Kobalt enthalten; H. Davy fand dieſes aber in allen von ihm unterſuchten antiken blauen Gläſern. Porta in ſeiner Magia naturalis (1567). Libavius in ſeiner Alchymia (1595) u. A. beſtimmten genauer, durch Zu-

und Soda an; er ſagt überdies, in Indien werde auch Glas aus Kryſtall (Bergkryſtall oder Kieſel) gemacht. Später machte Porta in ſei- Verbindung ſelben mit al ſchen Subſtan

ſatz welcher metalliſchen Subſtanzen dem Glaſe beſtimmte Farben mitgetheilt werden können. Färbung d Glaſes.

Die Anwendung des Braunſteins zur Darſtellung farbloſen Glaſes ſcheint ſchon den Römern bekannt geweſen zu ſein (vergl. Braunſtein). Eine Beobachtung, die darauf beruht, daß die gewöhnlichen Ingredienzien zur Glasbereitung unter dem Einfluſſe desoxydirender Subſtanzen ein gelbes Glas geben, theilt Thomas von Aquino im 13. Jahrhundert mit; in ſeinem Tractat de esse et essentia mineralium giebt er zur Nachahmung des Topaſes die Vorſchrift, über das Gefäß, in welchem das Glas ſchmilzt, Aloeholz zu legen.

Die Anfertigung emaillirter Gegenſtände war bereits den alten Aegyptern bekannt. Genauere Angaben über die Bereitung von Emailfarben gaben aber erſt Porta in ſeiner Magia naturalis 1567 und der unermüdliche B. Paliſſy in ſeiner Schrift de l'art de terre um dieſelbe Zeit.

Daß das Glas in der Hitze opac werde, äußert, aber in ſehr unbeſtimmten Ausdrücken, Cardanus in ſeiner Schrift de rerum varietate (1557); wo er die Eigenſchaften von Miſchungen unterſucht, ſtellt er das Glas dem Urin gegenüber; erſteres werde durch Hitze trübe, letzterer klar. Deutlich beſchrieb die Umwandlung des Glaſes in eine porzellanartige Maſſe zuerſt Réaumur 1739. Er nannte den entſtehenden Körper porcelaine par dévitrification, und ſchrieb zu ſeiner Bereitung vor, Glas in einer Umgebung von Sand oder Gyps anhaltend zu erhitzen. Anfangs glaubte man, die Umwandlung beruhe darauf, daß aus dem umgebenden Stoff etwas in das Glas übergehe; nach Macquer ſollte dieſes Schwefelſäure aus dem Gyps ſein, nach Pott Kalkerde, nach Anderen Phlogiſton u. ſ. w. Daß die Umwandlung auf einer Verflüchtigung von Alkali beruhe, behauptete zuerſt der Engländer Lewis in ſeinem Werke Commercium philosophico-technicum or the philosophical commerce of arts (1763). Réaumur's Porzellan.

In der oben angeführten Stelle aus Plinius wird auch vitrum murrhinum genannt. Die vasa murrhina der Alten waren koſtbare Gefäße, über deren Subſtanz ſich die Alterthumsforſcher vielfach geſtritten haben. Nach einigen ſoll ſie eine Art Harz, nach anderen Porzellan, nach anderen die Schale einer Muſchel, nach anderen Obſidian, nach anderen Sardonix, nach anderen Agalmatolith, nach anderen Glas, und nach noch anderen Flußſpath geweſen ſein. Der Gegenſtand ſteht der Chemie zu fern, als daß hier ausführlicher darüber gehandelt werden könnte; nur will ich hier kurz auf die Behauptung eingehen, die in einem neueren hiſtoriſch-chemiſchen Werke aufgeſtellt wurde, daß die vasa murrhina aus Glas beſtanden haben. Dies ſoll beſonders daraus hervorgehen, daß bei den Alten die Bezeichnung vitrum murrhinum vorkommt. Dieſer Grund beweiſt nichts; Rubin und (Berg-) Kryſtall beſtehen nicht aus Glas, obgleich die Bezeichnungen Rubinglas und Kryſtallglas vorkommen. Daß die vasa murrhina Vasa murrh

ieſelerde. bindung der. n mit alkali- Subſtanzen.

ner Magia naturalis sive de miraculis rerum naturalium (1567) wie- der darauf aufmerkſam, daß ſich der Bergkryſtall mit Weinſteinſalz zu einem Glaſe ſchmelzen läßt; daß es der Kieſelſtein thut, ſagt Agricola in ſeiner Schrift de re metallica. Daß die Verbindung aus Kieſel mit vielem Alkali an feuchten Orten zerfließt, wußte van Helmont um 1640, und auch, daß Säuren aus dieſer Flüſſigkeit die Kieſelerde mit ihrem urſprünglichen Gewicht wieder niederſchlagen (vgl. Theil II, S. 344 f.). Daſſelbe Präparat aus Kieſel oder Sand und Weinſteinſalz zu bereiten, lehrte Glauber in ſeinen Furnis novis philosophicis (1648), und gab ihm den Namen oleum oder liquor silicum, wofür ſpäter im Deutſchen die Bezeichnung Kieſelfeuchtigkeit allgemeiner wurde. Glauber wußte, daß bei dem Zuſammenbringen dieſer Flüſſigkeit mit Metallöſung das Metall(oxyd) mit Kieſelerde gemiſcht niedergeſchlagen wird (vergl. Theil II, Seite 293); er wollte die Kieſelfeuchtigkeit auch in der Arzneikunſt anwenden, und behauptete, ſie ſei vortrefflich gegen Blaſenſteine und alle tartariſchen (vergl. Theil I, Seite 101) coagulationes. — Das Waſſerglas beſchrieb Fuchs 1818.

ufſchließen.

Kieſelerdehaltige Mineralien durch Glühen mit kohlenſaurem Alkali der Analyſe zu unterwerfen, lehrte zuerſt Bergman, hauptſächlich in ſeiner Abhandlung de terra gemmarum 1780. Er gebrauchte dazu kohlenſaures Kali. Die Methode, ſchwer aufſchließbare Mineralien feingepulvert mit Aetzkalilauge einzudampfen und zu ſchmelzen, führte Klaproth 1790 ein, und wandte ſie vorzugsweiſe an. Die Aufſchließung ſolcher Mineralien, welche neben Kieſelerde auch Alkalien enthalten, mittelſt ſalpeterſauren Baryts rührt von Valentin Roſe d. j. her, welcher ſie zuerſt bei einer Feldſpathanalyſe 1802 anwandte. Das kohlenſaure

---

a murrhina.

nicht aus Glas beſtanden, ergiebt ſich evident daraus, daß Plinius ſagt, die Subſtanz derſelben werde aus der Erde gegraben, daß ſie alſo ein natürlich vorkommendes Mineral war. (Murrhina et crystallina ex eadem terra effodimus, quibus pretium faceret ipsa fragilitas; und: Orient murrhina mittit. Inveniuntur enim ibi in pluribus locis. — — Humorem putant sub terra calore densari.) Nach der Beſchreibung der Alten waren ſie ziemlich leicht zerbrechlich, ſchimmernd, am geſchätzteſten, wenn ſie nicht ganz klar, ſondern in mehreren Farben ſpielend waren. Die ſchon von mehreren vertheidigte Anſicht ſcheint auch mir die wahrſcheinlichſte zu ſein, daß dieſe Gefäße aus Flußſpath beſtanden, aus welchem Material jetzt noch Vaſen gefertigt werden.

Alkali an die Stelle des ſeit Klaproth vorzugsweiſe angewandten ätzenden empfahl ſpäter wieder Gehlen, ebenſo den kohlenſauren Baryt an die Stelle des ſalpeterſauren. Die Vorzüge einer Miſchung von kohlenſaurem Kali und Natron erkannte Mitſcherlich 1828. — Bleioxyd ſchlug zum Aufſchließen Berthier 1821 vor; Berzelius führte das Aufſchließen durch Fluorwaſſerſtoff 1823 ein.

Gelatinin

Auf das Gelatiniren, welches manche kieſelhaltige Verbindungen mit Säuren zeigen, machte zuerſt der Schwede Swab 1758 bei Gelegenheit der Unterſuchung eines Zeoliths aufmerkſam; genauer unterſuchte das Eintreten dieſer Erſcheinung Bergman 1777 in ſeiner Arbeit über vulkaniſche Mineralien.

Uebergang d
ſelſäure in
löſliche Mo
tion.

In den chemiſchen Vorleſungen, welche von Scheffer 1750 gehalten worden waren und die Bergman ſpäter (1775) veröffentlichte, wird angeführt, daß die Kieſelerde aus der Kieſelfeuchtigkeit durch Säuren gefällt werde, aber man müſſe den Sättigungspunkt genau in Acht nehmen, denn wenn zu viel Säure zugegoſſen werde, ſo löſe dieſe die Kieſelerde wieder auf. Mehrere andere Chemiker behaupteten Aehnliches, und glaubten auch, die Kieſelerde werde durch das Schmelzen mit Kali in eine andere abſorbirende und in Säuren löſliche Erde verwandelt (vergl. Seite 61 f.). J. C. Meyer in Stettin berichtigte dieſe Angaben zuerſt (1775) dahin, daß die Kieſelfeuchtigkeit bei Auflöſung in ſehr vielem Waſſer mit Säuren überſättigt werden könne, ohne daß ſich Kieſelerde niederſchlage; dieſes trete erſt bei dem Abdampfen ein. Bergman beſtätigte dies in ſeiner Abhandlung von der Kieſelerde 1779, wo er auch darauf hinwies, daß ſich die friſch gefällte Kieſelerde leicht in Kali löſt.

Daß in manchem Quellwaſſer Kieſelerde aufgelöſt iſt, wies zuerſt Bergman 1770 in ſeiner Diſſertation über die Upſaler Quellen nach. — Den bedeutenden Kieſelerdegehalt der vulkaniſchen Quellen von Island fand zuerſt Black 1794.

Anſichten üb
chemiſche V
und Conſtitu

Obwohl früher mehrere Chemiker die Kieſelerde für den Grundſtoff aller anderen Erden hielten, bemerkte man doch auch bald, daß die Kieſelerde von den anderen Erden inſofern abweicht, als ſie gar keine neutraliſirenden Wirkungen auf die Säuren zeigt. Schon Tachenius behauptete in ſeiner Antiquissimae medicinae Hippocraticae clavis (1666), der Kieſel zeige eher ſaure Eigenſchaften, als die entgegengeſetzten; er verbinde ſich mit Alkali, werde aber von Säuren nicht angegriffen, wie dies doch

eselerde. ...ten über ihre ...nische Natur Constitution.

für alle anderen alkalischen Körper der Fall sei. Diese Ansicht, welche später so fruchtbar werden sollte, wurde zuerst wieder von Winterl im Anfang unseres Jahrhunderts aufgenommen, aber sie blieb unbeachtet unter den anderen Schwindeleien dieses Chemikers (vergl. Theil II. S. 282). Smithson erklärte 1811 die Kieselerde für eine schwache Säure, und fast gleichzeitig auch Berzelius; die Wichtigkeit dieser Betrachtungsweise trat besonders an den Tag, als Berzelius seit 1814 zeigte, daß sich die Kieselerde in bestimmten Verhältnissen mit Basen vereinigt, und daß die kieselhaltigen Mineralien sich als kieselsaure Salze, die nach stöchiometrischen Proportionen zusammengesetzt sind, ansehen lassen.

In Beziehung auf die Constitution der Kieselerde waltete lange die Ansicht vor, sie sei einfacher in ihrer Zusammensetzung, als die anderen Erdarten. Das hypothetische Element, welches von Becher als das verglasbare unterschieden worden war, glaubten die meisten Chemiker am Ende des 17. und im Anfang des 18. Jahrhunderts am reinsten in dem Kiesel zu sehen, und noch Buffon, Macquer und viele andere Chemiker dieser Zeit hielten die Kieselerde für die primitive Erde, die anderen Erden nur für Abänderungen derselben. Daß man selbst an eine künstliche Umwandlung der Kieselerde in eine in Säuren lösliche glaubte, sahen wir Seite 61 f. Aus dem Streite, der sich über diesen Gegenstand erhob, ging jedoch als Resultat nur hervor (um 1785), daß die Kieselerde durch chemische Mittel nicht in eine andre verwandelt werden könne.

Zu derselben Zeit waren andere Ansichten über die künstliche Erzeugung von Kieselerde beseitigt. Scheele hatte 1771 behauptet, Kieselerde bilde sich bei der Verbindung der Flußspathsäure mit Wasser. Ueber die Berichtigung dieses Irrthums wurde schon im III. Theile S. 368 f. das Nähere mitgetheilt. — Achard behauptete 1779 in seiner Schrift: »Bestimmung der Bestandtheile einiger Edelsteine«, Bergkrystall könne künstlich erzeugt werden durch Einwirkung von Wasser, welches mit Kohlensäure imprägnirt sei, auf Alaun- und Kalkerde; und er gab eine besondere Vorrichtung dafür an. Nach seinen Angaben arbeiteten sogleich Fontaineu in Paris 1780, Kraft und Georgi in Petersburg 1783, W. H. S. Buchholz in Weimar 1783, ohne jedoch das angegebene Resultat bestätigt zu finden, daß aus dem kohlensäuerlichen Wasser, wenn es lange auf Alaun- und Kalkerde eingewirkt habe, bei dem Verdunsten sich wahrer Bergkrystall absetze.

blieb die Natur der Kieſelerde unerforſcht. Lavoiſier meinte zwa
Abhandlung über die neue chemiſche Nomenclatur (1787) die Zei
nahe, wo die Kieſelerde als ein zuſammengeſetzter Körper erkannt
ohne jedoch beſtimmt anzugeben, welche Zuſammenſetzung er für
rthe (hinſichtlich ſeiner Anſicht über die Zuſammenſetzung der Erden
pt vergl. Theil III. S. 57). Nachdem man 1808 für die meiſten
achweiſen lernte, daß ſie aus Metall und Sauerſtoff beſtehen, nahm
s auch für die Kieſelerde an, ohne daß man jedoch das in ihr
e Metall im reinen Zuſtande erhalten konnte. H. Davy's Ver-
ie Kieſelerde durch Kalium zu reduciren, gaben ungenügende Re-
In Verbindung mit Kohlenſtoff und Eiſen (durch Glühen von
e, Eiſen und Kohle) erhielt das Silicium zuerſt Berzelius
derſelbe lehrte 1823, es aus dem Fluorſiliciumkalium rein dar-

Geſchichte der einzelnen ſchweren Metalle.

Wir haben bereits früher, Seite 89 bis 174 des III. Theiles, die Ausbildung der jetzigen Anſichten über die Metalle im Allgemeinen abgehandelt. Mit welchen einzelnen Umſtänden die nähere Erkenntniß jedes Metalls verbunden war, ſoll jetzt angegeben werden. Bei dieſen ſpecielleren Angaben können wir es außer Acht laſſen, in welcher Reihenfolge die Metalle entdeckt wurden, namentlich da eine Ueberſicht in dieſer Beziehung bereits im vorigen Theile, Seite 91 f., gegeben worden iſt.

Titan. William Gregor (geboren 1762 in der Grafſchaft Cornwall, geſtorben 1817 zu Creed in England) hatte bereits 1789 in einem, bei Menachan in Cornwall vorkommenden und daher Menachanit genannten, Mineral ein neues Metall entdeckt, welches von Kirwan als Menachine bezeichnet wurde. Unabhängig hiervon unterſuchte Klaproth 1795 den Rutil (welcher bisher als rother Schörl mit verſchiedenen anderen Mineralien verwechſelt worden war), und entdeckte in ihm ein neues Metall, welches er als Titan bezeichnete. Bei einer ſpäteren Unterſuchung des Menachanits (1797) fand er, daß das von Gregor darin aufgefundene Metall gleichfalls Titan ſei. Klaproth zeigte, daß der Rutil weſentlich aus einem Oxyd des Titans beſteht, erhielt aber dieſes Oxyd nicht vollkommen iſolirt, ſondern immer mit Kali und Eiſenoxyd verunreinigt. erſt Heinrich Roſe ſtellte 1821 dieſe Verbindung rein dar.

Daß der Anatas weſentlich aus demſelben Oxyd des Titans beſteht, wie der Rutil, bewies Vauquelin 1802. Metalliſches Titan in Hohofenſchlacken entdeckte Wollaſton 1822.

Tantal.

Das Tantal wurde zuerſt durch den Engländer Hatchett wahrgenommen, welcher 1801 der Londoner Societät Unterſuchungen über ein Mineral aus Maſſachuſets in Nordamerika vorlegte, in welchem er ein neues, von ihm Columbium genanntes, Mineral entdeckt zu haben glaubte. — Ekeberg *) ſtellte 1802 Unterſuchungen über die Yttererde an, und fand dieſe als Beſtandtheil eines ſchwediſchen Minerals (des Yttrotantalits), welches außerdem ein neues Metall enthielt; dieſes entdeckte er auch noch in einem anderen ſchwediſchen Mineral (dem Tantalit). Ekeberg nannte das Metall Tantalum, theils um dem Gebrauch zu folgen, der die mythologiſchen Benennungen billige, »theils um auf die Unfähigkeit deſſelben, mitten in einem Ueberfluß von Säure etwas davon an ſich zu reißen und ſich damit zu ſättigen, eine Anſpielung zu machen«; ebenſo gab er den eben angeführten Mineralien die noch jetzt gebräuchlichen Namen. — Das Columbium ſowohl wie das Tantal wurden in den nächſtfolgenden Jahren nicht weiter unterſucht, in den chemiſchen Lehrbüchern aber als verſchiedene Metalle aufgeführt, bis Wollaſton 1809 zu zeigen ſuchte, daß die von Hatchett und Ekeberg unterſuchten Mineralien denſelben eigenthümlichen Beſtandtheil enthalten, und daß alſo Columbium und Tantal identiſch ſeien. — Das reine Tantalmetall ſtellte Berzelius zuerſt 1824 aus dem Fluortantal-Fluorkalium mit Kalium dar; früher, ſeit 1815, wo Berzelius in Gemeinſchaft mit Gahn und Eggertz eine größere Arbeit über die tantalhaltigen Mineralien publicirt hatte, war irrthümlich die niedrigſte Oxydationsſtufe des Tantals für dies Metall ſelbſt gehalten worden. Bekannt iſt, daß H. Roſe in neueſter Zeit das Tantal in einigen Mineralien von einem ſeither überſehenen Metall, dem Niobium, begleitet fand, welches nach Berzelius' Vermuthung Hatchett's Columbium iſt.

Wolfram

Die Erkenntniß des Wolframmetalls leitete ſich ab aus der genaueren Unterſuchung der als Tungſtein und Wolfram benannten Mineralien.

*) Andreas Guſtav Ekeberg war 1767 zu Stockholm geboren; ſein Vater war Capitän in der ſchwediſchen Marine. Er wurde zu Calmar erzogen und ſtudirte von 1784 an in Upſala, wo er 1788 promovirte. Nach einem Aufenthalte in Berlin (1789) widmete er ſich hauptſächlich der Chemie und wurde 1794 Docent dieſer Wiſſenſchaft zu Upſala, wo er 1803 ſtarb. Er hat nur wenig publicirt; ſeine Mittheilungen ſind faſt alle mineralogiſch-analytiſchen Inhalts.

Ältere Anſichten über Scheelit und Wolfram.

Der Tungſtein (oder, wie er ſpäter benannt wurde, Scheelit) wurde früher allgemein den »weißen Zinngraupen« zugezählt. Daß dies irrig ſei, erkannte Cronſtedt, welcher dieſes Foſſil in ſeiner Mineralogie 1758 als Tungſten (zu deutſch Schwerſtein) unterſchied und ihn zu den Eiſenerzen rechnete; nach ihm ſollte dieſer Stein beſtehen aus Eiſenkalk, der mit einer unbekannten Erdart innig verbunden ſei. — Gleiche Unſicherheit herrſchte über den Wolfram (lupi spuma heißt dies Mineral in Agricola's Schrift de natura fossilium). Gegen die Mitte des vorigen Jahrhunderts zählten die meiſten Mineralogen auch dieſes Foſſil zu den Zinnerzen, und glaubten, in ihm ſei außer Zinn noch Eiſen und Arſenik enthalten; Wallerius zählte ihn zu den Eiſenerzen, Cronſtedt hielt ihn 1758 für eine mit wenig Zinn und Eiſen vermiſchte Braunſteinart, J. G. Lehmann leitete 1761 in ſeiner »Probirkunſt« aus ſeinen analytiſchen Verſuchen die Folgerung ab, der Wolfram beſtehe aus einer glasachtigen Erde, aus Eiſen und wenig Zinn. Ein öſtreichiſcher Chemiker, J. G. Kaim, behauptete 1770 in einer Dissertatio de metallis dubiis, aus dem Wolfram ein eigenthümliches Halbmetall gewonnen zu haben; ſeine Verſuche erwieſen ſich aber als ungenau, und ſein vermeintlicher Wolframkönig hatte nichts mit dem eigentlichen Wolframmetall gemein (ebenſo unſichere Reſultate gaben Kaim's Verſuche über vermeintlich aus Waſſerblei, Braunſtein und anderen Mineralien erhaltene Metalle).

Entdeckung des eigenthümlichen Stoffs in ihnen.

Scheele zeigte 1781 von dem Tungſtein, daß er eine Verbindung aus Kalkerde und einer eigenthümlichen Säure ſei; Bergman ſprach ſich in demſelben Jahre dahin aus, dieſe Säure ſei ein Metallkalk, wobei er ſich hauptſächlich auf das große ſpecifiſche Gewicht derſelben, auf ihre Fällung durch Blutlaugenſalz und auf ihr Vermögen, Glasflüſſe zu färben, ſtützte. 1783 entdeckten zwei ſpaniſche Chemiker, die Brüder Juan Joſeph und Fauſto d'Elhujar (unrichtig wurden ſie öfters de Luyart geſchrieben), daß in dem Wolfram dieſelbe Säure wie in dem Tungſtein enthalten ſei, nur in jenem an Eiſen und Mangan gebunden. Es gelang ihnen zugleich, das Metall aus dieſer Säure, welche als Tungſtein- oder Wolframſäure bezeichnet wurde, zu reduciren. Das Metall ſelbſt wurde als Tungſtein- oder Wolframmetall benannt, von deutſchen Naturforſchern (zuerſt von Werner) bald nach ſeiner Entdeckung auch als Scheel.

Lange Zeit hindurch wurde das Mineral, in welchem man zuerst das Molybdän als ein eigenthümliches Metall erkannte (Wasserblei oder Molybdänglanz) mit anderen Fossilien verwechselt. Was bei Dioskorides Molybdän genannt wird, scheint vorzüglich Bleiglätte gewesen zu sein; es lde sich in den Oefen, wo man Gold und Silber darstelle (reinige), auch mme es natürlich vor; allein die Kennzeichen, die von letzterem angeben werden, sind ganz unbestimmt. (Die Bezeichnung Molybdän geht nächst auf eine bleihaltige oder bleiartige Substanz; μόλυβδος, Blei.) ei Plinius scheint unter Molybdän auch Bleiglanz verstanden zu sein. it et molybdaena, quam alio loco galenam vocavimus, vena argenti umbique communis, sagt er, beschreibt aber weiter die Eigenschaften, lche Dioskorides dem, was er Molybdän nannte, beilegte.

Molybdä Frühere Bedeu des Wortes Molybdän.

Bei den Alten also geht die Bezeichnung Molybdän unbestimmt auf rschiedene bleihaltige Substanzen, Bleiglätte, Bleiglanz, Bleierz im Allmeinen. Später legte man die Bezeichnung zunächst dem Bleiglanz i, und den Mineralien, welche, ähnlich wie dieser, abfärben. Man bennte diese mit dem griechischen Namen Molybdän oder Molybdoid, oder it der lateinischen Uebersetzung Plumbago, oder deutsch, um sie von dem entlichen Blei zu unterscheiden, Wasserblei oder Reißblei. Diese Bezeichngen trugen sich namentlich auf den Molybdänglanz und auf den Grait über; auch das Schwefelantimon wurde damit verwechselt, wie man raus schließen kann, daß das Reißblei in dem 16. Jahrhundert manchmal t dem Namen des Schwefelantimons (stimmi, vergl. Theil III. Seite 0) belegt wurde; ebenso scheint der Braunstein nur wegen seiner abfärnden Eigenschaften von Linné molybdaenum magnesii genannt worden sein. Die Verwechselung zwischen Molybdänglanz und Graphit dauerte ge fort; selbst Pott, welcher 1740 eine Untersuchung über das Wasseri anstellte, hielt beide Mineralien noch für identisch; er zeigte eigentlich r, daß darin kein Blei enthalten sei, urtheilte aber, das Wasserblei behe aus einer kalkartigen Erde, einigen Eisentheilchen und etwas Vitriolire. Der Schwede Quist behauptete 1754 von dem Wasserblei, es thalte außer Eisen auch Zinn, vorzüglich aber Schwefel; auch er unteried noch nicht das Wasserblei von dem Graphit.

Den Unterschied dieser beiden Mineralien bewies zuerst Scheele in ier Abhandlung über das Wasserblei (Molybdaena) 1778, und einer anrn über das Reißblei (Plumbago) 1779 (über die letztere wurde Theil III.

Entdeckung Molybdäume

ſtellung des lybdänmetalls.

Seite 290 berichtet). Scheele zerlegte das Waſſerblei oder den Molybdänglanz mittelſt Salpeterſäure; er erhielt Schwefelſäure und eine eigenthümliche weiße Erde (Molybdänſäure), von welcher er annahm, ſie bilde mit Schwefel das Waſſerblei. Er erkannte, daß dieſe weiße Erde eine Säure ſei; er nannte ſie acidum molybdaenae. Scheele'n gelang es nicht, dieſe Erde zu metalliſiren. Bergman äußerte jedoch 1781, die Molybdänſäure möge ein Metallkalk ſein, indem er ſich auf die S. 78 bei der Wolframſäure angeführten Gründe ſtützte; und in ſeiner Sciagraphia regni mineralis 1782 berichtete er, Hjelm habe die Reduction der Molybdänſäure wirklich ausgeführt. Doch wurden die genügenden Verſuche des letzteren erſt um 1790 bekannt.

Das Gelbbleierz (gelben Bleiſpath aus Kärnthen) unterſuchte zuerſt Jacquin der Aeltere 1781; er ließ unbeſtimmt, mit welchen Körpern das Blei in ihm enthalten ſei. 1790 wurde eine Analyſe von Salzwedel publicirt, wonach der gelbe Bleiſpath Tungſteinſäure enthalten ſollte, und nun hielt man allgemein dies Mineral für eine Wolframverbindung, bis Klaproth 1797 zeigte, daß es molybdänſaures Bleioxyd ſei.

---

anadium.

A. v. Humboldt theilte 1803 von Mexiko aus an das franzöſiſche Nationalinſtitut die Nachricht mit, der dortige Profeſſor der Mineralogie Del Rio habe 1801 ein neues Metall in einem Bleierz von Zimapan in Mexiko entdekt, welches ſich dadurch auszeichne, daß ſeine Salze im Feuer und in Säuren ſchön roth würden, weshalb es Erythronium (ἐρυθρός, roth) genannt worden ſei. Collet-Descotils erklärte dagegen 1805 jenes Mineral für chromſaures Bleioxyd, und Del Rio trat ſelbſt dieſer Anſicht bei. 1830 entdeckte Seſtröm zu Fahlun in dem Eiſen, welches aus Erzen von Taberg in Schweden gewonnen wird, ein neues Metall, welches er Vanadium nannte, nach Vanadis, einem Beinamen der nordiſchen Göttin Freya. Berzelius hauptſächlich unterſuchte die chemiſchen Verhältniſſe des neuen Metalls. Wöhler fand, noch 1830, daß Del Rio's Entdeckung gegründet geweſen war, und jenes mexikaniſche Bleierz vanadinſaures Bleioxyd iſt.

Der sibirische rothe Bleispath, dessen Untersuchung zur Entdeckung des Chroms hinführte, scheint erst um 1766 bekannt geworden zu sein, in welchem Jahre J. G. Lehmann ihn in einem an Buffon gerichteten Sendschreiben de nova minerae plumbi specie crystallina rubra beschrieb. Ueber die Mischung dieses Minerals wurde längere Zeit nichts Sicheres bekannt, und selbst mineralogisch mochte dasselbe nicht gehörig festgestellt sein, da Pallas in seiner Reisebeschreibung anführt, der sibirische rothe Bleispath enthalte auch Schwefel, Arsenik und Silber. Vauquelin untersuchte dieses Fossil schon 1789 gemeinschaftlich mit Macquart, welcher es aus Sibirien mitgebracht hatte; sie glaubten darin Blei, Eisen, Thonerde und einen großen Sauerstoffgehalt (38 Procent) zu finden. 1797 nahm Vauquelin die Analyse dieses Minerals nochmals vor, und fand jetzt darin das Blei an eine eigenthümliche Säure gebunden, welche sich als ein Oxyd eines neuen Metalls erwies; dieses Metall erhielt den Namen Chrom (χρῶμα, Farbe), weil seine Verbindungen alle ausgezeichnet gefärbt sind. Gegen das Ende des Jahres 1797 wurden Vauquelin's Untersuchungen bekannt; gleichzeitig zeigte Klaproth die Entdeckung eines neuen Metalls in dem sibirischen rothen Bleispath an. Chrom

Vauquelin stellte die Chromsäure (unrein), das grüne Chromoxyd und das metallische Chrom dar. Er entdeckte das Vorkommen dieses Metalls (1798) in dem Smaragd und in dem Spinell; in dem Serpentin wies es V. Rose der Jüngere 1800 nach. Im Chromeisenstein fand es zuerst Tassaert 1799; er hielt das Mineral für chromsaures Eisen, erst Laugier zeigte 1805, daß das Chrom als Oxyd darin enthalten ist und erst bei der Analyse in Säure übergeht.

Brandenburg, Apotheker zu Polotzk in Rußland, suchte 1812 und 1817 zu beweisen, daß es keine wahre Chromsäure gebe, sondern daß die Verbindungen, welche man bisher für chromsaure gehalten hatte, aus einem Metalloxyd, einem gelben Chromoxyd und einer der bekannten Mineralsäuren zusammengesetzt seien. W. Meißner, Apotheker zu Halle, und Döbereiner widerlegten ihn 1818.

Den Chromalaun erhielt zuerst, durch Zufall, der Graf A. Moussin-Puschkin (1800); er hatte Chromeisenstein mit Salpeter geglüht und sodann Salpetersäure und Schwefelsäure zugesetzt; die (bei dem Filtriren durch das Papier oder sonst irgendwie chromoxydhaltig gewordene) Auflösung setzte Krystalle von Chromalaun ab.

Uran. Die Pechblende oder das Uranpecherz wurde früher als ein Zinkerz, von Werner als ein Eiſenerz, von Anderen als wolframhaltig betrachtet. Klaproth entdeckte darin 1789 ein eigenthümliches Metall, welches er nach dem 1781 von Herſchel entdeckten Planeten Uranus nannte. (Leonhardi ſchlug in ſeiner Ueberſetzung von Macquer's chemiſchem Wörterbuch (1790) dafür den Namen Klaprothium vor, dem aber keine Aufnahme zu Theil wurde.) Klaproth fand denſelben Beſtandtheil 1790 in dem Uranglimmer (der bisher Grünglimmer genannt worden war, und als deſſen Beſtandtheile Bergman Salzſäure, Thonerde und Kupfer angegeben hatte, weshalb ihn Werner als Chalkolith bezeichnete) und 1797 im Uranocher.

Klaproth hielt den Körper, welchen er bei dem Glühen des gelben Urankalkes (Uranoxydhydrats) mit reducirenden Subſtanzen erhielt, für metalliſches Uran. Ihm folgten darin Richter (1792), Bucholz (1804), Schönberg, welcher (1813) die Zuſammenſetzung der Uranoxyde in Berzelius' Laboratorium unterſuchte, Arfvedſon (1822), Berzelius ſelbſt (1823), und welche Chemiker ſonſt über das Uran arbeiteten, bis Péligot 1841 nachwies, daß der bisher für Uran gehaltene Körper Uranoxydul ſei, und das wahre Metall darſtellen lehrte.

Mangan. Braunſtein, Bereitung und Benennung deſſelben. Die Entdeckung des Mangans leitete ſich aus der Unterſuchung des Braunſteins ab. Dieſes Mineral war bereits den Alten bekannt, wurde aber von ihnen mit dem Magneteiſen verwechſelt. Nur durch dieſe Annahme läßt ſich wenigſtens erklären, wie Plinius, der wiederholt angiebt, daß man vorzüglich farbloſes Glas zu machen ſuche, öfters anmerkt, man wende den Magnet zur Glasbereitung an. Auch ſeine Ausdrucksweiſe, der Magnet ziehe aus dem Glas die (verunreinigende) Feuchtigkeit an, deutet darauf hin, daß hier Braunſtein gemeint iſt. (Nox, ut est astuta et ingeniosa solertia, non fuit contenta nitrum miscuisse; coeptus addi et magnes lapis, quoniam in se liquorem vitri quoque, ut ferrum, trahere creditur, ſagt Plinius, nachdem er über die Entdeckung des Glaſes berichtet hat.) Uebrigens unterſcheidet Plinius mehrere Arten des Magnets, und diejenige, von welcher er ſagt: magnes qui niger est et feminei sexus, ideoque sine viribus (das Eiſen anzuziehen), mag vor-

zugsweiſe Braunſtein geweſen ſein. Mit geringerer Wahrſcheinlichkeit haben einige einen Stein, der bei Plinius alabandicus heißt und von welchem dieſer ſagt: liquatur igni et funditur ad usum vitri, gleichfalls für Braunſtein erklärt. (In ſpäterer Zeit wird deshalb alabandicus manchmal zur Bezeichnung des Braunſteins gebraucht; auch die Bezeichnung siderites oder siderea, die eigentlich auf den Magnet ging, wird manchmal auf den Braunſtein bezogen.) Braunſtein kann verſchiedene Benennungen haben

Ueber den Urſprung des Wortes Magnet iſt nichts Sicheres bekannt. Einige der Alten geben an, es komme von Magneſia, dem Namen einer Stadt in Lydien; Andere, es komme von Magnes, als dem Namen deſſen, der zuerſt ſeine Wirkung auf Eiſen beachtet habe. Gewiß iſt aber, daß die früheren Benennungen für den Braunſtein mit denen für den Magnet identiſch waren. Später mußte man auf den Unterſchied des Magnets von dem Braunſtein aufmerkſam werden, und in Plinius' Unterſcheidung zweier Geſchlechter des Magnets (des männlichen und des weiblichen) liegt vielleicht der Grund, weshalb im Mittelalter der eigentliche Magnet noch als magnes oder magnesius lapis, der Braunſtein hingegen als magnesia bezeichnet wurde. Unter letzterem Namen ſpricht von dieſem im 13. Jahrhundert Albertus Magnus in ſeinem Werke de mineralibus: Magnesia, quem quidam magnosiam vocant, lapis est niger, quo frequenter utuntur vitrarii; hic lapis distillat et fluit in magno et forti igne, et non aliter, et tunc immixtus vitro ad puritatem vitri deducit substantiam. Im 15. Jahrhundert kommt der deutſche Name Braunſtein vor; Baſilius Valentinus nennt in ſeinem letzten Teſtament »den Braunſtein, daraus man Glaß und Eiſenfarb machet«, betrachtet ihn aber als ein Eiſenerz (»oft verwandelt er« [der Eiſenſtein] ſeine Farb und Natur, als nach ihm erfolgen Glaßköpff, haematiten, Braunſtein, Oſemund, Bolus, mit ſammt dem Rötelſtein und Eiſenſchaal, die alle noch des Eiſens Natur an ſich nehmen,« ſagt er in derſelben Schrift). Neuere lateiniſche Wörter möglichſt vermeidend, bezeichnet Agricola, um die Mitte des 16. Jahrhunderts, in ſeiner Schrift de re metallica den Braunſtein wie den Magnet, und hält auch beide für identiſch; wo er über die Glasbereitung handelt, ſagt er: Adjiciatur minuta magnetis particula; certe singularis illa vis nostris etiam temporibus, aeque ac priscis; ita in se liquorem vitri trahere creditur, ut ad se ferrum allicit; tractum autem purgat, et ex viridi vel luteo candidum facit. Mehrere Schrift-

ſteller, welche während des 16. Jahrhunderts lebten, nennen den Braunſtein unter mehr oder weniger veränderten Namen. So Camillus Leonardus, ein italieniſcher Arzt, welcher in der erſten Hälfte des 16. Jahrhunderts lebte, und ein Speculum lapidum ſchrieb: Alabandicus — — est utilis ad vitrariam artem cum vitrum clarificet et albefacit. Reperitur in multis Italiae locis, et a vitrariis Mangadesum dicitur. Michael Mercati (gleichfalls italieniſcher Arzt, geboren 1541, geſtorben 1593) ſagt in ſeiner Metallotheca: Manganensis cum veteribus ignotus fuerit, modo notissimus et quotidiani usu existit; Manganese a figulis nominatur ab effectu, corrupto quidem nomine, quod scilicet vasa magnonizet (ſoll heißen ſchwarz glaſirt). — — Cum figulis, tum vitrariis usum praebet; nam vitrum tingit purpureo colore ipsumque depurat, adeo ut si viride vel flavum suapte natura sit, ejus mistione albescat puriusque efficiatur. Hieronymus Carbanus ſagt in ſeiner Schrift de subtilitate (1553): Syderea, quam Manganensem Itali vocant, terra est repurgando vitro aptissima, illudque tingens colore coeruleo. So kamen in dem 16. Jahrhundert Bezeichnungen, aus welchen das heutige Manganeſium hervorging, neben der älteren Magneſia in Gebrauch, und verdrängten allmälig die letztere (ſiehe unten). Ich weiß nicht, wie alt die von der früher hauptſächlichſten Anwendung des Braunſteins hergenommenen Benennungen sapo vitriariorum, savon du verre oder des verriers, Glasſeife und ähnliche ſind.

Aus dem Vorſtehenden iſt erſichtlich, wie der Braunſtein ſtets zu den Eiſenerzen gezählt wurde. (Einen Irrthum, welchen ſelbſt damals nur wenige theilten, beging Libavius in ſeiner Abhandlung de natura metallorum, wo er das Antimon mit dem Braunſtein verwechſelte, und ſelbſt das aus dem erſteren zu erlangende Metall Magneſia nannte.) Erſt Pott, welcher 1740 ſein »examen chymicum magnesiae vitrariorum, Germanis Braunſtein« publicirte, zeigte, daß das Eiſen nicht zu den Beſtandtheilen des Braunſteins gehört. Er ſtellte mehrere Manganſalze dar, ohne jedoch das eigenthümliche Metall zu erkennen. Er ſchloß aus ſeinen Verſuchen, der Braunſtein beſtehe aus einer gewiſſen alkaliſchen Erde, welche der Alaunerde ſehr ähnlich ſei und aus den Auflöſungen des Braunſteins durch Alkalien mit weißer Farbe niedergeſchlagen werde (es war das Manganoxydulhydrat), und aus einem zarten Phlogiſton, welches ſich aus der äußeren metalliſchen Farbe des Braunſteins und aus den Farben, die der Braunſtein dem

Alkali oder dem Glase bei dem Zusammenschmelzen mittheile, erkennen lasse. Braunste Ansichten übe Zusammense
Cronstedt, welcher in dem Braunstein nichts anderes Metallisches als etwas Zinn zu finden glaubte, zählte ihn 1758 zu den Erdarten, und Sage gar zu den Zinkerzen. Zwischen diesen verschiedenen Ansichten schwankten die der anderen Mineralogen, von denen indeß der größere Theil sich übereinstimmend mit Pott aussprach. J. G. Kaim gab in seiner Dissertation de metallis dubiis 1770 davon Nachricht, daß er aus Braunstein mit schwarzem Fluß bei starkem Feuer ein blaulichweißes brüchiges Metall erhalten habe, aber seine Angaben fanden keine Beachtung.

1774 erschien endlich Scheele's Abhandlung, welche genügende Beweise für den Gehalt des Braunsteins an einem eigenthümlichen Metall enthielt. Scheele behandelte den Braunstein mit den verschiedenartigsten Reagentien; vorzüglich hob er hervor, daß der Braunstein eine starke Anziehung zum Brennbaren habe (brennbare Körper leicht oxydire oder sauerstoffreich sei), und daß der Braunstein sich mit keiner Säure zu einer farblosen Auflösung verbinden könne, ohne Brennbares aufgenommen (eine Desoxydation erlitten) zu haben; die Auflösungen, in welchen Braunstein ohne Brennbares aufgenommen zu haben enthalten sei, seien blau oder roth. Ueber die Grundmischung des Braunsteins blieb Scheele noch ungewiß; die in diesem Mineral enthaltene Erde (das Manganoxydul) schien ihm am meisten Aehnlichkeit mit der Kalkerde zu haben, und selbst eine Umwandlung der ersteren in die letztere schien ihm möglich. Aber noch in demselben Jahre zeigte Bergman, hauptsächlich aus Scheele's Versuchen, daß mit großer Wahrscheinlichkeit in dem Braunstein ein neues Metall enthalten sei; er hob besonders hervor, daß der Braunstein die Glasflüsse färbe und daß seine Auflösungen durch Blutlaugensalz gefällt werden, Eigenschaften, welche seiner Meinung nach auf einen Metallkalk und nicht auf eine Erde hinweisen. Noch in demselben Jahre konnte er auch melden, daß Gahn die Reduction des Braunsteinmetalls wirklich bewerkstelligt habe. Entdeckung Braunsteins

Das neue Metall wurde nach den abweichenden Bezeichnungen für Braunstein verschiedenartig benannt. Im Deutschen wurde es als Braunsteinkönig und Braunsteinmetall unterschieden, im Lateinischen durch Bergman als Magnesium. In anderen Sprachen, wo die Aehnlichkeit der Bezeichnungen für Braunstein und Bittererde (schwarze und weiße Magnesia) Benennung ben.

ung des immetalls. und der Mangel an einem eigenthümlichen Namen für den erſteren leicht Verwechſelungen veranlaſſen konnte, benannte man bereits den Braunſtein ziemlich allgemein als Manganeſium; ſo in der franzöſiſchen, engliſchen und italieniſchen Sprache, und das neue Metall wurde als Manganesmetall unterſchieden. In der Nomenclatur, welche die franzöſiſchen Antiphlogiſtiker 1787 aufſtellten, wurde das neue Metall Manganeſium genannt, aber ihre Anhänger in Deutſchland behielten alle Bergman's Bezeichnung Magneſium bei, und erſt im Anfang des jetzigen Jahrhunders findet man die Benennungen Manganes und Mangan auch im Deutſchen gebraucht; die letztere abgekürzte Bezeichnung wurde 1808 von Buttmann vorgeſchlagen und von Klaproth in Gebrauch gebracht.

Ueber die Darſtellung des Sauerſtoffgaſes aus Braunſtein vergl. Theil III. S. 202.

Wirkung unſteins Glas. Das oben Mitgetheilte ergiebt, wie alt die Anwendung des Braunſteins zur Bereitung farbloſen Glaſes iſt. Die aus Mercati's und Carbanus' Schriften angeführten Stellen zeigen zugleich, daß ſchon im 16. Jahrhundert bekannt war, der Braunſtein könne nicht allein das Glas entfärben, ſondern auch färben. Porta, Libavius u. A. empfahlen ihn ſchon zu jener Zeit, um amethyſtfarbige Glasflüſſe zu bereiten. Boyle wußte, daß es nur auf das Mengenverhältniß ankommt, je nach welchem der Braunſtein das Glas ganz dunkel oder röthlich färbt oder farblos macht. — Die Anſichten, nach welchen man ſich früher die entfärbende Wirkung des Braunſteins auf Glas erklärte, waren hauptſächlich folgende. So lange man noch den Braunſtein als einen Körper, der Alaunerde enthalte, betrachtete, behauptete man, die Alaunerde habe die Eigenſchaft, die Farben der Gläſer wegzunehmen (ſo Weſtfeld 1767); Scheele war der Anſicht, die Farbe des gemeinen Glaſes rühre von einem Gehalt an brennbaren Theilchen her, und indem er dieſe wegnehme, mache der Braunſtein das Glas farblos und werde dadurch zugleich ſeiner Farbe beraubt (ebenſo wie er phlogiſtiſirt farbloſe Löſungen gebe). Recht künſtlich war die durch einen Franzoſen, Herrn von Montamy, in ſeinem Traité des couleurs pour la peinture en email 1765 gegebene Erklärung, wonach die Entfärbung des Glaſes durch Braunſtein darauf beruhen ſollte, daß dieſer die dunkle Färbung des Glaſes vermehre, dunkles Glas werfe aber weniger Strahlen zurück und müſſe alſo weniger gefärbt erſcheinen. Dieſer Erklärung ſtimmten mehrere ſeiner Land-

leute bei; namentlich fand Macquer den Gedanken fein und ſinnreich. Bei mehreren der erſten Anhänger der antiphlogiſtiſchen Theorie findet man gleichzeitig die Anſicht ausgeſprochen, der Braunſtein entfärbe das Glas durch Oxydation der färbenden Subſtanzen.

Vorkommen Mangans

Scheele gab ſchon in ſeiner Abhandlung über den Braunſtein (1774) an, der Hauptbeſtandtheil deſſelben ſei auch in Pflanzenaſche gewöhnlich enthalten. In demſelben Jahre zeigte Bergman, daß der Spatheiſenſtein häufig Mangan enthält, und ſpäter (1781) ſuchte er den Gehalt des Gußeiſens, Schmiedeeiſens und Stahls an Mangan genauer zu beſtimmen, ohne daß er aber zu richtigen Reſultaten gekommen wäre. Seine Methoden, Eiſen von Mangan zu trennen, beſtanden darin, entweder über das Gemenge von Eiſenoxyd und Manganoxyd Salpeterſäure wiederholt bis zum Glühen abzuziehen, und dann mit ſtarkem Eſſig oder verdünnter Salpeterſäure das Mangan aufzulöſen, oder die Auflöſung des Eiſens und Mangans durch Blutlaugenſalz zu fällen und durch vieles Waſſer den Manganpräcipitat von dem eiſenhaltigen Niederſchlag zu trennen. Richter ſchlug 1791 zur Trennung das neutrale weinſteinſaure Kali vor, Vauquelin verſuchte 1799 zur Trennung beider Metalle ſaures kohlenſaures Kali, Klaproth brachte zuerſt, nach Gehlen's Vorſchlag, 1802 bernſteinſaures Natron zu dieſem Zwecke in Anwendung, und Berzelius und Hiſinger fanden 1806, daß auch benzoeſaure Salze dazu dienen können.

Trennung des vom Eiſen

Das ſchwefelſaure Manganoxydul ſtellte Scheele dar und unterſchied es von den anderen Salzen, womit es frühere Bearbeiter des Braunſteins verwechſelt hatten. So hielt Pott in ſeiner Lithogeognoſie den Braunſteinvitriol für etwas dem Alaun ſehr Aehnliches oder ganz Gleiches, und eben dafür hielt ihn Weſtfeld in ſeinen »mineralogiſchen Abhandlungen« 1767; es war hauptſächlich dieſe Verwechſelung, welche viele Naturforſcher die Alaunerde als einen Beſtandtheil des Braunſteins annehmen ließ. Ganz ähnlich verwechſelten mehrere Chemiker den Braunſteinvitriol mit dem Bitterſalz; ſo findet man in Crell's Zeitſchriften Abhandlungen von Ilſemann (1782) Schmeißer (1789) u. A., wo dieſer Irrthum begangen und in Folge deſſen die Bittererde für einen Beſtandtheil des Braunſteins angenommen wurde.

Sch. ſchwefelſau Manganoxyd

Daß der Braunſtein phlogiſtiſirt (desoxygenirt) werden muß, um mit Säuren Verbindungen einzugehen, zeigte ſchon Scheele, und gab damit zu der Erkenntniß Anlaß, daß verſchiedene Oxydationsſtufen des Mangans exiſtiren. Dieſe verſchiedenen Oxydationsſtufen genauer zu unterſcheiden, ver-

Oxyde des Mangans.

ſuchte zunächſt John (1807), genauer Berzelius (1812) und Arfvedſon. Was die Verbindungen des Mangans mit Sauerſtoff betrifft, ſo will ich hier nur Einiges über die früheren Beobachtungen mittheilen, welche der Entdeckung der Manganſäure und Uebermanganſäure vorausgingen.

manganſaures und übermanganſaures Kali (mineraliſches Chamäleon).

Glauber erwähnt bereits in dem dritten Theile ſeiner Schrift »Deutſchlands Wohlfarth« (1659) der Schmelzung der Magneſia (des Braunſteins) mit fixem Salpeter (Kalihydrat), und giebt an, es entſtehe dadurch eine Maſſe, welche aufgelöſt zuerſt purpurfarbig, dann blau, roth und grün werde. Er ſcheint alſo zunächſt übermanganſaures Kali erhalten zu haben. Später nahm man mehr Alkali oder Salpeter im Verhältniß zum Braunſtein, ſo daß die geſchmolzene Maſſe eine anfänglich grüne Löſung gab. In einer anonymen alchemiſtiſchen Schrift vom Jahre 1705, betitelt »Schlüſſel zu dem Cabinet der geheimen Schatzkammer der Natur« (deren Verfaſſer Jacob Waiz geweſen ſein ſoll) findet ſich folgende Stelle: »Im Piemonteſiſchen Gebürge wird magnesia piemontana gefunden, etliche iſt grauſchwarz, das Glas wird davon purpur- und amethyſtfarb. Mit Salpeter geſchmolzen und ausgekocht, giebt es Purpurfarbe; die Solution verändert die Farben, iſt grasgrün, wird himmelblau, violenfarben und roſenroth«. Als eine neue Beobachtung beſchrieb dieſelbe Erſcheinung Pott in ſeiner Abhandlung über den Braunſtein (1740), wo er angab, die Auflöſung ſei erſt grün, dann werde ſie blau und purpurroth, und ſie werde wieder grün und zeige die Farbenveränderung auf's Neue, wenn man ſie ſchüttle. Scheele machte gleichfalls bei ſeiner Unterſuchung des Braunſteins (1774) darauf aufmerkſam. er erklärte die Farbenveränderung durch die Annahme, die Auflöſung des Braunſteins in Kali ſei eigentlich blau, in Kali fein ſuspendirter Braunſtein laſſe die Flüſſigkeit roth erſcheinen, die Auflöſung von Braunſtein in Kali ſei grün, wenn gelber Eiſenkalk zugemiſcht ſei. Die erſte Löſung der Maſſe, die aus rohem Braunſtein mit Salpeter zuſammengeſchmolzen iſt, ſei alſo wegen ihres Eiſengehaltes grün; ſo wie ſich das Eiſen abſetze, werde ſie blau. präcipitire man den Braunſtein, indem man die Löſung an der Luft Kohlenſäure anziehen laſſe oder eine andere Säure zuſetze, ſo müſſe nun die Flüſſigkeit roth erſcheinen. Damals kam auch durch Scheele die Benennung »mineraliſches Chamäleon« für das Product der Schmelzung von Braunſtein und Salpeter in Gebrauch; ſchon ſeit längerer Zeit bezeichnete man übrigens jede unorganiſche Subſtanz, welche Farbenwechſel zeigt, als mineraliſches Chamäleon, wie denn z. B. in den Ephemeriden der deutſchen Naturforſcher von

1672 der Hydrophan von dem polniſchen Leibarzt Andreas Cnoeffel unter dieſem Namen beſchrieben wurde. Manganſaur übermanganſ Kali (minera Chamäleo

Die Urſache der Farbenveränderung des mineraliſchen Chamäleons wird von den auf Scheele folgenden Schriftſtellern ſehr verſchieden angegeben. Einige, wie z. B. Fourcroy (1793), gaben ſehr oberflächlich an, verſchiedener Gehalt an Sauerſtoff, Wärmeſtoff und vielleicht an Stickſtoff möge die verſchiedene Färbung bedingen; andere, wie z. B. Bucholz (1809), meinten, in der grünen Auflöſung ſei eine niedrigere Oxydationsſtufe, als der Braunſtein, enthalten, und das Rothwerden beruhe auf Sauerſtoffabſorption aus der Atmoſphäre. Zu richtigeren Anſichten hierüber leiteten erſt die Unterſuchungen von Chevillot und Edwards. Dieſe fanden 1817, daß ſich bei dem Glühen von Braunſtein mit Kali kein Chamäleon bildet, wenn aller Sauerſtoff der Luft abgeſchloſſen iſt, daß die Bildung leichter im Sauerſtoffgas als in der atmoſphäriſchen Luft erfolgt, und daß dabei ſtets eine Sauerſtoffabſorption ſtattfindet. Sie beobachteten, daß ſich bei Anwendung von mehr Braunſtein und weniger Kali unmittelbar eine rothe Verbindung bildet, welche man kryſtalliſirt erhalten kann, und worin das Kali neutraliſirt iſt. 1818 fanden ſie, daß auch Natron, Baryt und Strontian mit Braunſtein unter Sauerſtoffabſorption Salze bilden. Sie ſchloſſen, daß ſich bei dieſen Operationen der Braunſtein in eine Säure, die Manganſäure, verwandle (welche ſie jedoch nicht iſoliren konnten), und daß die grüne Auflöſung des Chamäleons ſich von der rothen durch größeren Kaligehalt unterſcheide. Forchhammer unterſchied zuerſt 1820 in dem grünen und dem rothen Chamäleon zwei verſchiedene Säuren des Mangans; Mitſcherlich beſtimmte 1830 die richtige Zuſammenſetzung derſelben; ſeine Unterſuchung wurde 1832 ausführlicher bekannt.

Von den Arſenikverbindungen waren am erſten die mit Schwefel bekannt. Das gelbe und das rothe Schwefelarſenik wurden von den Alten nicht unterſchieden; für beide gebrauchten die Griechen die Bezeichnungen σανδαράχη und ἀῤῥενικόν oder ἀρσενικόν; die erſtere findet ſich ſchon bei Ariſtoteles im 4. Jahrhundert vor Chr., die zweite bei ſeinem Schüler Theophraſtos. Im 1. Jahrhundert unſerer Zeitrechnung giebt Dioskorides weitläufigere Nachrichten über Arſenik und Sandarach; Arſeni Erſte Bekann mit Verbindu deſſelben

Arſenik. Bekanntſchaft Verbindungen deſſelben.

jenes ſcheint nach ſeiner Beſchreibung vorzüglich Auripigment, dieſes Realgar geweſen zu ſein; wenigſtens giebt er von dem Arſenik an, das beſte ſei χρυσίζον τῇ χρόᾳ, goldähnlich an Farbe, von der Sandarache, man ziehe vor τὴν κατακορῆ πυῤῥὰν, κινναβαρίζουσαν τὴν χρόαν, die geſättigt röthliche, dem Drachenblut an Farbe ähnliche. In chemiſcher Beziehung berichtet er nur, man röſte das Arſenik, indem man es in einem irdenen Geſchirr erhitze, bis es brenne und die Farbe verändere, ohne daß jedoch angegeben wird, welche neue Eigenſchaften ihm hierdurch zukommen. Ueber die giftige Wirkung des neu entſtehenden Körpers ſagt Dioskorides nichts, ebenſowenig Plinius, welcher letztere übrigens auch mittheilt, verfälſchte sandaracha werde aus gebranntem Bleiweiß (Mennige) bereitet. Für arsenicum wird auch ſchon von Plinius und Vitruv die Bezeichnung auripigmentum gebraucht.

Eine beſtimmte Kenntniß des weißen Arſeniks oder der arſenigen Säure findet ſich zuerſt bei Geber im 8. Jahrhundert. In den lateiniſchen Ueberſetzungen ſeiner Schriften wird dieſer Körper von dem Schwefelarſenik nicht durch einen beſonderen Namen unterſchieden, ſondern nur als ſublimirter Arſenik bezeichnet; es ſcheint, daß Geber die arſenige Säure durch Verbrennen des Schwefelarſeniks und durch Auffangen deſſen, was dabei ſublimirt, erhalten habe, und richtig bemerkt er, dieſer Sublimat ſei nur flüchtig, aber nicht mehr verbrennlich, wie es der Körper doch war, aus dem er entſtanden; quod vero per sublimationem removeatur, patet experimento, quoniam arsenicum, quod prius ante sui sublimationem impurum erat, post ejus sublimationem inflammari se non permittit, sed solummodo sine inflammatione recedit, ſagt er in ſeiner Summa perfectionis magisterii. Uebrigens unterſcheidet Geber ein (natürliches Schwefel-) Arſenik citrinum et rubeum. Vollſtändiger unterſchied Avicenna im 11. Jahrhundert (wie Bergman in ſeiner Abhandlung über den Arſenik mittheilt, ohne daß ich jedoch angeben kann, in welcher Schrift ſich die angeführte Stelle befindet, und mit welchem Rechte dieſe Schrift Avicenna zugeſchrieben wird) gelben, rothen und weißen Arſenik, und macht auch auf die giftigen Eigenſchaften des letzteren und ſeines Sublimats aufmerkſam: Arsenicum aliud est album, aliud citrinum, aliud rubeum. Album ex eo interficit, et sublimatum ex eo interficit. Der weiße Arſenik iſt allen abendländiſchen Alchemiſten bekannt. Im 15. Jahrhundert ſpricht Baſilius Valentinus über den Arſenik im Allgemeinen in ſeiner „Wiederholung

des großen Steins der uralten Weiſen«: »In ſeiner Farbe iſt der Arſenicus weiß, gelb und roth; er wird ſublimirt für ſich ohne Zuſatz, und auch mit Zuſatz nach vielerlei Manier. Allein ſo er durch Saltz und den Martem (Eiſen) aufgetrieben wird, iſt er durchſichtig wie ein Kryſtall anzuſehen.«

Wie der Arſenik eine Bezeichnung für ein hypothetiſches Element der Metalle abgab, wurde bereits bei den Anſichten über die Zuſammenſetzung der Metalle, Theil III, Seite 97, angeführt.

Ueber die Conſtitution des Arſeniks (wir müſſen dies Wort vorerſt noch in der unbeſtimmten Bedeutung der früheren Zeit nehmen) hatten ſehr lange viele Chemiker dieſelbe aber gleich irrige Anſicht, er ſei etwas Aehnliches wie Schwefel. Es ſcheinen zu dieſer Meinung Beobachtungen an Schwefelarſenik geführt zu haben, und ſpäter die Wahrnehmung, daß der Arſenik wie der Schwefel die Metalle vererzt. So ſagt ſchon Geber, der Arſenik ſei dem Schwefel ganz ähnlich (vergl. Theil III, Seite 97); ebenſo Avicenna. Später gab man genauer an, der Arſenik beſtehe zum größten Theil aus Schwefel. Libavius ſagt um 1600 in einer Abhandlung de natura metallorum: Arsenicum est succus mineralis pinguis, inflammabilis, vicinus sulphuri, virulentior tamen ob salem conjunctum; constans pinguetudine sulphurea, hydrargyro pauco et spiritu salis. N. Lemery meint in ſeinem Cours de chymie (1675): L'arsenic est une matière minerale composée de beaucoup de soulfre et de quelques sels caustiques. Ernſtlich beſtritt Kunkel in ſeinen »Anmerkungen von denen Principiis chymicis« (1677), daß der weiße Arſenik Schwefel enthalte oder dem Schwefel ähnlich ſei. — Auch ſpätere Chemiker meinten, ähnlich wie Libavius, in dem weißen Arſenik ſeien ſalzartige Stoffe enthalten; namentlich ſchien ihnen die Auflöslichkeit deſſelben in Waſſer dieſes anzuzeigen. So deutete auch Becher darauf hin, es möge Salzſäure darin enthalten ſein; in Neumann's mediciniſcher Chemie (1749) iſt die Anſicht ausgeſprochen, er enthalte Schwefelſäure; der Bergrath Pörner zu Freiberg äußerte noch 1771 in ſeinen Anmerkungen zu Baumé's Abhandlung vom Thon, in dem Arſenik befinde ſich eine mit Salz- und Vitriolſäure genau verbundene kieſelartige Erde.

Freiherr A über die ch Natur des Arſeni

Früher erſcheint indeß auch ſchon die richtigere Meinung, der Arſenik ſei eine metalliſche Subſtanz, ſowie auch die Metalliſation des gemeinen Arſeniks ſchon lange bekannt iſt. In Geber's Schrift de fornacibus

Bekanntwer metalliſche ſenik

Unterſcheidung des metalliſchen Arſeniks.

wird bereits arsenicum metallinum genannt, aber in einer undeutlichen Stelle, aus welcher ſich über die Bereitung dieſes Präparats, oder ob es wirklich reguliniſcher Arſenik war, nichts entſcheiden läßt. Im 13. Jahrhundert ſagt Albertus Magnus von der Metalliſation des Arſeniks in ſeiner Schrift de alchymia: Arsenicum fit metallinum fundendo cum duabus partibus saponis et una arsenici. Im 15. Jahrhundert betrachtet Baſilius Valentinus den Arſenik als eine Abart (einen Baſtard) der Metalle (vergl. Theil III, Seite 94 f.), und vergleicht ihn namentlich mit Queckſilber und Antimon; »der Arsenicus iſt dem Mercurio und Antimonio gleichwie ein Banckhard in der Freundſchaft zugewandt«, ſagt er in ſeiner »Wiederholung des großen Steins der uralten Weiſen«. Im 16. Jahrhundert meldet Paracelſus in ſeinem Tractat von natürlichen Dingen, »daß der arsenicus von Künſtlern in viel Weg verendert wird und verkert, etwan in ein metalliſch Arth,« und ebendaſelbſt nennt er auch »arsenicum metallinum, der auff metalliſch prepariert ſei«. Im 17. Jahrhundert ſchreibt N. Lemery in ſeinem Cours de chymie (1675) von reguliniſchen Arſenik durch Erhitzen von weißem Arſenik mit Pottaſche und Seife darzuſtellen. Becher betrachtet in ſeiner Physica subterranea (1669) den weißen Arſenik als etwas metalliſches: Arsenicum ex terra sulphuris, quae inest sali communi, et metallo intermixto constat. Unter der Schwefelerde, welche im Kochſalz ſtecke, ſcheint Salzſäure verſtanden zu ſein, welche Becher in allen flüchtigen metalliſchen Subſtanzen annahm, ſo z. B. unrichtig im Queckſilber (vergl. da) und richtig in den Hornmetallen: ſo nennt er auch das Queckſilber einen flüſſigen Arſenik, und betrachtet das Queckſilber und die Hornmetalle als Arſenikarten. — Den Arſenikkönig ſicherer als durch Bereitung in einem Schmelztiegel, nämlich durch Sublimation, darzuſtellen, lehrte zuerſt J. F. Henckel in ſeiner Pyritologia 1725. Dieſe Methode beſchrieb auch G. Brandt, welcher in den Schriften der Upſaler Akademie für 1733 Beweiſe dafür gab, daß der reguliniſche Arſenik als ein wahres Halbmetall betrachtet werden müſſe, deſſen Kalk der weiße Arſenik ſei. Dieſe Anſicht unterſtützte J. Browall in den Schriften der Stockholmer Akademie für 1744, und Monnet (1774) in einer Abhandlung über den Arſenik, welche einen von der Berliner Akademie ausgeſetzten Preis davontrug; der letztere Chemiker widerlegte zugleich die immer noch hin und wieder geäußerte Anſicht, der Arſenik trage als ein Element der Metalle zu ihrer Erzeugung bei. Der weiße Arſenik wurde von nun an

er Kalk eines eigenthümlichen Metalls anerkannt, und wenngleich noch
ne Anſichten über die Conſtitution und die künſtliche Zuſammenſetzung
rſteren geäußert wurden, welche an Becher's und ſeiner Zeitgenoſſen
ungen erinnern, ſo fanden ſie doch keine Anhänger mehr. (So be-
ete noch N. Sokoloff in den Denkſchriften der Petersburger Aka-
für 1782, Arſenik ſei Schwefel oder Salzſäure mit brennbarer Me-
de vereinigt, was er dahin verdeutlichte, der Arſenik ſei der Geiſt des
nen Schwefels, aber durch Salzſäure oder das metalliſche Mittelſalz
ben in ſeinen beſondern Zuſtand verſetzt.)

Vorkommen d Arſeniks.

Hinſichtlich des Vorkommens des Arſeniks wurden die älteſten Wahr-
ungen an den natürlichen Schwefelverbindungen gemacht. Auch an
en Mineralien machte man ſchon früher Beobachtungen, welche auf
Arſenikgehalt hätten ſchließen laſſen können; ſo ſagt Albertus
ynus in ſeiner Schrift de rebus metallicis von den Mineralien,
e er unter der Bezeichnung Marchaſita zuſammenfaßt (Kieſe im
meinen), ſie enthalten zweierlei Subſtanzen, Schwefel, und ſodann
andere Subſtanz, vermöge welcher ſie dem Kupfer eine weiße Farbe
eilen können; dieſe zweite Subſtanz hält er aber für etwas Mercuria-
t. Bekannter muß zu Baſilius Valentinus' Zeit der Arſenik-
t vieler Erze geweſen ſein, da die bei ihm vorkommende Bezeichnung
tenrauch« für den weißen Arſenik dafür ſpricht, daß man damals ſchon
i dem Röſten arſenhaltiger Erze entweichende Subſtanz beachtet habe. —
rggraf behauptete 1747, alles Zinn enthalte Arſenik, und zwar in
licher Quantität; das reinſte im Handel vorkommende Malacca-Zinn
e etwa zum achten Theile ſeines Gewichts aus dieſem Gift. (Schon
. Geoffroy hatte 1738 bei der Calcination der meiſten Arten von
einen Rauch bemerkt, der ihm arſenikaliſch zu ſein ſchien.) Marg-
's Methode, das Arſenik zu entdecken, war die, daß er das verdächtige
ll in Königswaſſer, das mit Salmiak bereitet war, auflöſte. Blieb ein
ſand, ſo wurde dieſer als Arſenik betrachtet, und die Kryſtalle, welche
ei dem Abdampfen und Erkalten der Löſung bilden, halten nach ihm
falls Arſenik, denn auf Kupfer erhitzt machen ſie einen weißen Fleck
verurſachen einen Knoblauchgeruch, und mit Schwefel erhitzt geben ſie
Sublimat, der für Schwefelarſenik gehalten wurde. Marggraf's
uptung gab Veranlaſſung, daß in Paris eine Commiſſion, beſtehend

aus H. M. Rouelle, Charlard und Bayen, niedergeſetzt wurde, den Arſengehalt des Zinns zu prüfen. Ihre Reſultate wurden 1781 publicirt; auch ſie gaben zwar an, Arſenik gefunden zu haben, aber höchſtens Einen Gran in der Unze Zinn. Die Beſorgniſſe, welche Marggraf erregt hatte, wurden hierdurch beſeitigt. — Die in letzterer Zeit wieder zur Sprache gekommene Frage über einen Arſengehalt der meteoriſchen Maſſen wurde ſchon 1816 durch Monheim angeregt, welcher in der (angeblich meteoriſchen) Eiſenmaſſe von Aachen Arſenik fand, was durch Stromeyer beſtätigt wurde.

Kennzeichen des Arſeniks.

Die Eigenſchaft des Arſeniks, Kupfer weiß zu färben, wurde längere Zeit als das wichtigſte Kennzeichen des erſteren Stoffes betrachtet. Stephanos Alexandrinos, der im Anfange des 7. Jahrhunderts zu Alexandrien lehrte und περὶ χρυσοποιΐας πράξεις ἕννεα (neun Abhandlungen über die Goldbereitung) ſchrieb, iſt der erſte, welcher jener Eigenſchaft des Arſeniks deutlich erwähnt. Geber im folgenden Jahrhundert kennt ſie gleichfalls; in ſeiner Summa perfectionis magisterii ſagt er, es gebe ein zweifaches Mittel, Kupfer weiß zu machen (medicina Venerem dealbans), Queckſilber und Arſenik; ſublimirter Arſenik mit Kupfer erhitzt färbe dieſes weiß, aber die Sache gelinge nur demjenigen gut, der mit den Handgriffen der Sublimation (Arſenik metalliſch darzuſtellen?) wohl erfahren ſei. Auch könne man den Arſenik zuerſt mit Silber verbinden und dann die Miſchung auf Kupfer anwenden; das gebe eine ganz eigenthümliche Färbung (dealbat enim peculiose). Dieſe Eigenthümlichkeit ſcheint man aber ſehr verkannt zu haben, denn man hielt das weiße ſilberhaltige Kupfer geradezu für Silber; ſo meint Thomas von Aquino (im 13. Jahrhundert) in ſeiner Schrift de esse et essentia mineralium, man erhalte Silber, wenn man den weißen Sublimat von verbranntem Schwefelarſenik (auripigmentum in album sublimatum) mit Kupfer verbinde und der Miſchung noch das halbe Gewicht an reinem Silber zuſetze. Doch wußte ſchon Albertus Magnus, daß dieſe alchemiſtiſche Verwandlung des Kupfers in Silber nur ſcheinbar iſt, und daß in ſtarker Hitze ſich der Arſenik vom Kupfer trennt; arsenicum aeri conjunctum penetrat in ipsum, et convertit in candorem; si tamen diu stet in igne, aes exspirabit arsenicum, et tunc redit pristinus color cupri, sicut de facili probatur in alchymicis, iſt ſein Urtheil in der Schrift de rebus metallicis.

Andere Reagentien auf Arſenik wurden erſt ſpät geſucht, nachdem man ſich lange mit den trügeriſchſten Indicien begnügt hatte. Es zeigt dies die

als der Kalk eines eigenthümlichen Metalls anerkannt, und wenngleich noch einzelne Anſichten über die Conſtitution und die künſtliche Zuſammenſetzung des erſteren geäußert wurden, welche an Becher's und ſeiner Zeitgenoſſen Meinungen erinnern, ſo fanden ſie doch keine Anhänger mehr. (So behauptete noch N. Sokoloff in den Denkſchriften der Petersburger Akademie für 1782, Arſenik ſei Schwefel oder Salzſäure mit brennbarer Metallerde vereinigt, was er dahin verdeutlichte, der Arſenik ſei der Geiſt des gemeinen Schwefels, aber durch Salzſäure oder das metalliſche Mittelſalz derſelben in ſeinen beſondern Zuſtand verſetzt.)

Vorkommen Arſeniks

Hinſichtlich des Vorkommens des Arſeniks wurden die älteſten Wahrnehmungen an den natürlichen Schwefelverbindungen gemacht. Auch an anderen Mineralien machte man ſchon früher Beobachtungen, welche auf einen Arſenikgehalt hätten ſchließen laſſen können; ſo ſagt Albertus Magnus in ſeiner Schrift de rebus metallicis von den Mineralien, welche er unter der Bezeichnung Marchaſita zuſammenfaßt (Kieſe im Allgemeinen), ſie enthalten zweierlei Subſtanzen, Schwefel, und ſodann eine andere Subſtanz, vermöge welcher ſie dem Kupfer eine weiße Farbe mittheilen können; dieſe zweite Subſtanz hält er aber für etwas Mercurialiſches. Bekannter muß zu Baſilius Valentinus' Zeit der Arſenikgehalt vieler Erze geweſen ſein, da die bei ihm vorkommende Bezeichnung »Hüttenrauch« für den weißen Arſenik dafür ſpricht, daß man damals ſchon die bei dem Röſten arſenhaltiger Erze entweichende Subſtanz beachtet habe. — Marggraf behauptete 1747, alles Zinn enthalte Arſenik, und zwar in erheblicher Quantität; das reinſte im Handel vorkommende Malacca-Zinn beſtehe etwa zum achten Theile ſeines Gewichts aus dieſem Gift. (Schon C. J. Geoffroy hatte 1738 bei der Calcination der meiſten Arten von Zinn einen Rauch bemerkt, der ihm arſenikaliſch zu ſein ſchien.) Marggraf's Methode, das Arſenik zu entdecken, war die, daß er das verdächtige Metall in Königswaſſer, das mit Salmiak bereitet war, auflöſte. Blieb ein Rückſtand, ſo wurde dieſer als Arſenik betrachtet, und die Kryſtalle, welche ſich bei dem Abdampfen und Erkalten der Löſung bilden, halten nach ihm gleichfalls Arſenik, denn auf Kupfer erhitzt machen ſie einen weißen Fleck und verurſachen einen Knoblauchgeruch, und mit Schwefel erhitzt geben ſie einen Sublimat, der für Schwefelarſenik gehalten wurde. Marggraf's Behauptung gab Veranlaſſung, daß in Paris eine Commiſſion, beſtehend

Arſenikſäure und ihre Verbindungen.

zu einem feuerfeſten Salze vereinigt werden könne. N. Lemery beſchreibt in ſeinem Cours de chymie ein Präparat, das er arsenic caustique nannte, und welches aus arſenikſaurem und ſchwefelſaurem Kali mit überſchüſſigem Alkali beſtand; es wurde durch Verpuffen von weißem Arſenik und Schwefel mit Salpeter und längeres Glühen des entſtehenden Körpers erhalten. Glauber hatte in ſeinen novis furnis philosophicis (1648) eine Methode angegeben, Salpeterſäure durch Deſtillation von Salpeter mit weißem Arſenik zu bereiten, aber er unterſuchte den Rückſtand in der Retorte nicht. Macquer entdeckte 1746, daß in dieſem Rückſtande ein eigenthümliches kryſtalliſirbares Salz enthalten ſei, welches er sel neutre arsenical, arſenikaliſches Mittelſalz, nannte; 1748 ſtellte er auch das arſenikſaure Natron dar. In ſeinem Dictionnaire de chymie theilte er 1778 die Beobachtung mit, bei ſtarker Erhitzung des weißen Arſeniks mit (unreiner?) Vitriolſäure habe er einen feuerfeſten glasartigen Rückſtand erhalten, welcher an der Luft langſam zu einer ſtarken Säure zerfloſſen ſei. Er hatte hier vielleicht Arſenikſäure *), allein ohne ſie als die Säure zu erkennen, welche in den von ihm entdeckten Salzen enthalten iſt, obgleich damals bereits Scheele die Entdeckung dieſer Säure gemacht hatte. Scheele beſchrieb 1775, wie der weiße Arſenik noch weiter dephlogiſtiſirt werden könne. Er bewirkte dies, indem er in ein Gemenge von weißem Arſenik und Waſſer Chlor leitete, und auch durch Behandeln des weißen Arſeniks mit Königswaſſer. Er nannte den entſtehenden Körper Arſenikſäure und beſchrieb ſeine Salze und ſein Verhalten zu anderen Subſtanzen vollſtändig.

*) Aus dem Tagebuche, welches Cavendiſh über ſeine chemiſchen Arbeiten führte, und das theilweiſe in dem Report of the British Association for the Advancement of Science for 1839 veröffentlicht wurde, geht hervor, daß Cavendiſh bereits um 1764 die Arſenikſäure ſehr genau kannte. Er ſtellte ſie dar durch Erhitzen des weißen Arſeniks mit ſtarker Salpeterſäure, und erhielt nach dem Abdampfen einen feſten Körper, welcher die Feuchtigkeit aus der Luft anzog, wenig Waſſer zur Löſung brauchte, ſich als eine ziemlich ſtarke Säure erwies, und mit Kali das gewöhnliche (Macquer'ſche) Mittelſalz gab. Er erhielt dem Gewichte nach mehr Arſenikſäure, als er arſenige Säure angewandt hatte, und ſchloß, dies rühre von der Aufnahme von Waſſer her, denn von der Abweſenheit der Salpeterſäure in der von ihm dargeſtellten Arſenikſäure überzeugte er ſich durch einen beſonderen Verſuch. Er ſtellte noch mehrere Beobachtungen an dieſer Säure an, welche er als arsenical acid bezeichnete, und von der er glaubte, ſie enthalte weniger Phlogiſton, als der weiße Arſenik. Von allen dieſen Verſuchen publicirte er aber nichts.

oben angeführte Unterſuchung Marggraf's über den Arſengehalt des Zinns, und noch in den chemiſchen Werken um 1780 iſt als Kennzeichen einer ſtattgehabten Arſenikvergiftung allein das angegeben, man finde alsdann in dem Magen und den Gedärmen des Verſtorbenen entzündete Stellen, und gewöhnlich auch noch Arſenik in Subſtanz, der ſich dann, auf glühende Kohlen geworfen, an dem entſtehenden Knoblauchgeruche leicht erkennen laſſe. Unter denjenigen, welche ſich zuerſt beſtrebten, den Arſenik mit größerer Sicherheit nachzuweiſen, iſt vorzüglich Hahnemann zu nennen, welcher in ſeiner Schrift »über die Arſenikvergiftung«, 1786, empfahl, den Arſenik, wo ſolcher zu vermuthen ſei, in Auflöſung zu bringen, und ihn hierin mittelſt Kalkwaſſer, Schwefelwaſſerſtoff und Kupferſalmiak nachzuweiſen. — Die längere Zeit hauptſächlich angewandte Methode, den Arſenik aus Theilen des menſchlichen Körpers durch Kochen derſelben mit verdünntem Kali in Auflöſung zu bringen, gab zuerſt V. Roſe der Jüngere 1806 an. Kennzeichen Arſeniks

Nachdem man den reguliniſchen Arſenik als ein eigenthümliches Metall anerkannt hatte, betrachteten ausgezeichnete Chemiker unter den letzten Anhängern der phlogiſtiſchen Theorie den weißen Arſenik als einen chemiſch unzerlegbaren Körper, das Arſenikmetall als die Verbindung deſſelben mit Phlogiſton. Daß ſich der weiße Arſenik mit wäſſerigen Alkalien verbinde, zeigte Macquer 1746 und 1748; er nannte die ſo entſtehenden Verbindungen foies d'arsenic, Arſenikleber, was an die früheren Anſichten erinnert, wo man den weißen Arſenik als etwas dem Schwefel Aehnliches betrachtete. Ueber die richtigere Benennung dieſer Verbindungen vergl. unten. Arſenigſ e

Später entdeckte man, der weiße Arſenik ſei nicht vom Phlogiſton gänzlich befreit, ſondern er könne noch mehr dephlogiſtiſirt (oxydirt) werden. — Die Bekanntſchaft mit arſenikſauren Verbindungen läßt ſich weit vor die Zeit zurückverfolgen, wo man die Arſenikſäure ſelbſt darſtellen lernte. Schon Paracelſus erhitzte den weißen Arſenik mit Salpeter, und wandte das entſtehende Präparat arzneilich an; er nannte es arsenicum fixum. Libavius lehrte in ſeiner Alchymia, butyrum arsenici dadurch zu bereiten, daß man weißen Arſenik mit ſeinem doppelten Gewicht Salpeter gemiſcht nach und nach in ein glühendes Gefäß eintrage; die Maſſe ſoll darin ſo ſtark erhitzt werden, ut instar butyri in lebete resideat; refrigeratum albescet. Auch van Helmont wußte, daß weißer Arſenik mit Salpeter Arſenikſaure ihre Verbindi

Arſenikſäure und ihre Verbindungen.

zu einem feuerfeſten Salze vereinigt werden könne. R. Lemery beſchreibt in ſeinem Cours de chymie ein Präparat, das er arsenic caustique nannte, und welches aus arſenikſaurem und ſchwefelſaurem Kali mit überſchüſſigem Alkali beſtand; es wurde durch Verpuffen von weißem Arſenik und Schwefel mit Salpeter und längeres Glühen des entſtehenden Körpers erhalten. Glauber hatte in ſeinen novis furnis philosophicis (1648) eine Methode angegeben, Salpeterſäure durch Deſtillation von Salpeter mit weißem Arſenik zu bereiten, aber er unterſuchte den Rückſtand in der Retorte nicht. Macquer entdeckte 1746, daß in dieſem Rückſtande ein eigenthümliches kryſtalliſirbares Salz enthalten ſei, welches er sel neutre arsenical, arſenikaliſches Mittelſalz, nannte; 1748 ſtellte er auch das arſenikſaure Natron dar. In ſeinem Dictionnaire de chymie theilte er 1778 die Beobachtung mit, bei ſtarker Erhitzung des weißen Arſeniks mit (unreiner?) Vitriolſäure habe er einen feuerfeſten glasartigen Rückſtand erhalten, welcher an der Luft langſam zu einer ſtarken Säure zerfloſſen ſei. Er hatte hier vielleicht Arſenikſäure *), allein ohne ſie als die Säure zu erkennen, welche in den von ihm entdeckten Salzen enthalten iſt, obgleich damals bereits Scheele die Entdeckung dieſer Säure gemacht hatte. Scheele beſchrieb 1775, wie der weiße Arſenik noch weiter dephlogiſtiſirt werden könne. Er bewirkte dies, indem er in ein Gemenge von weißem Arſenik und Waſſer Chlor leitete, und auch durch Behandeln des weißen Arſeniks mit Königswaſſer. Er nannte den entſtehenden Körper Arſenikſäure und beſchrieb ſeine Salze und ſein Verhalten zu anderen Subſtanzen vollſtändig.

*) Aus dem Tagebuche, welches Cavendiſh über ſeine chemiſchen Arbeiten führte, und das theilweiſe in dem Report of the British Association for the Advancement of Science for 1839 veröffentlicht wurde, geht hervor, daß Cavendiſh bereits um 1764 die Arſenikſäure ſehr genau kannte. Er erhielt ſie dar durch Erhitzen des weißen Arſeniks mit ſtarker Salpeterſäure, und erhielt nach dem Abdampfen einen feſten Körper, welcher die Feuchtigkeit aus der Luft anzog, wenig Waſſer zur Löſung brauchte, ſich als eine ziemlich ſtarke Säure erwies, und mit Kali das gewöhnliche (Macquer'ſche) Mittelſalz gab. Er erhielt dem Gewichte nach mehr Arſenikſäure, als er arſenige Säure angewandt hatte, und ſchloß, dies rühre von der Aufnahme von Waſſer her, denn von der Abweſenheit der Salpeterſäure in der von ihm dargeſtellten Arſenikſäure überzeugte er ſich durch einen beſonderen Verſuch. Er ſtellte noch mehrere Beobachtungen an dieſer Säure an, welche er als arsenical acid bezeichnete, und von der er glaubte, ſie enthalte weniger Phlogiſton, als der weiße Arſenik. Von allen dieſen Verſuchen publicirte er aber nichts.

Außer dem, was ſchon oben über die früheſte Kenntniß des Schwefel- Verbindunge
rſeniks mitgetheilt wurde, berichten noch Dioskorides und andere Schrift- Arſeniks
teller der Alten, das Schwefelarſenik mache die Haare ausfallen. Die Mi- Schwefe
chung von Auripigment und Kalk, welche in dem Orient zu dieſem Zweck
änger in Anwendung zu ſein ſcheint (das Rusma der Türken), lehrte unter
en Abendländern zuerſt Hieronymus Roſello (unter dem angenommen-
ten Namen Alexius Pedemontanus) in ſeinem Werke de secretis
1557) bereiten. — Daß das Schwefelarſenik neben Schwefel weißen Ar-
enik enthalte, glaubte man bis gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts;
ie Becher in ſeiner Physica subterranea 1669 gemeint hatte: Auri-
igmentum arsenicum (gemeines weißes) est, nisi quod accedat terra
ulphuris communis, ſo wurde derſelbe Körper noch bei der Aufſtellung der
ntiphlogiſtiſchen Nomenclatur 1787 als oxyde d'arsenic sulfuré jaune
ezeichnet. Daß in dem reinen Realgar und Auripigment kein Sauerſtoff
nthalten iſt, zeigte erſt Prouſt 1801.

Das Chlorarſenik entdeckte Glauber. Seine Furni novi philo- Chlorarſen
ophici (1648) enthalten die Vorſchrift: »ex Arsenico et Auripigmento
in Butyrum oder dickes Oehl zu diſtilliren. — Gleicherweiß wie von dem
ntimonio gelehret, alſo auch von Arsenico oder Auripigmento kann mit
Salz und Vitriol ein dick Oehl diſtilliret werden.« (Bei Libavius bedeutete,
ie eben angegeben wurde, Butyrum Arsenici arſenikſaures Kali.) Bald
arauf findet ſich das Chlorarſenik auch in N. Lemery's Cours de chy-
nie (1675) erwähnt; es wird hier angegeben, bei der Deſtillation gleicher
heile Arſenik und Aetzſublimat erhalte man eine ätzende Flüſſigkeit, welche
ls huile corrosive d'arsenic oder beure d'arsenic bezeichnet wird. Pott
achte in ſeiner Dissertatio de auripigmento (1720) darauf aufmerkſam,
aß bei Anwendung von weißem Arſenik der Proceß nicht gelinge, was
Bergman in ſeiner Abhandlung vom Arſenik (1777) beſtätigte. Die
Darſtellung aus arſeniger Säure, Kochſalz und Vitriolöl iſt ſchon in Leon-
ardi's Anmerkungen zu Macquer's chemiſchem Wörterbuche (1788)
ngegeben.

Das Arſenikwaſſerſtoffgas entdeckte Scheele 1775 bei ſeiner Unter- Arſenikwaſſe
uchung der Arſenikſäure. Ließ er dieſe auf Zink einwirken, ſo erhielt er
in Gas, welches beim Verbrennen Arſenik abſetzte; er erklärte es für ent-
ündliche Luft (Waſſerſtoff), welche Arſenik aufgelöſt halte. Prouſt zeigte
799, daß es auch entſteht, wenn Zink und verdünnte Schwefelſäure ſich

mit arſeniger Säure in Berührung befinden, oder wenn Schwefelſäure auf arſenikhaltende Metalle einwirkt.

ıt's arſenika- s Flüſſigkeit.

Die Arſenikverbindung, von welcher Bunſen's Unterſuchungen über das Kakodyl ausgingen, wurde durch Cadet (geboren zu Paris 1731, geſtorben daſelbſt 1799) 1760 entdeckt. Dieſer deſtillirte eine Miſchung von gleichen Theilen weißen Arſeniks und eſſigſauren Kali's; er erhielt eine Flüſſigkeit von durchdringendem Geruch, deren Selbſtentzündlichkeit er beobachtete. Dieſe Subſtanz wurde lange Zeit als Cadet's rauchende arſenikaliſche Flüſſigkeit oder auch (gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts) als flüſſiger Pyrophor bezeichnet.

nennung der nikverbindun- gen.

Die Nomenclatur der Arſenikverbindungen war längere Zeit ſehr verwirrt. Die älteſten Namen arsenicum *), sandarache, auripigmentum bezeichnen das gelbe, wie das rothe Schwefelarſenik, arsenicum außerdem bald auch noch die arſenige Säure und das metalliſche Arſenik. Für die erſtere hat Baſilius Valentinus bereits die Bezeichnung Hüttenrauch, das letztere wurde als arsenicum metallinum unterſchieden; Arsenicum ohne weiteres Beiwort wurde von dem 16. Jahrhundert an vorzugsweiſe für den weißen Arſenik gebraucht, für die Schwefelverbindungen von dieſer Zeit an faſt ausſchließlich auripigmentum, sandarache und realgar. Woher der letztere Name ſtammt, kann ich nicht angeben; man findet ihn bei Libavius, der u. a. in ſeiner Schrift de judicio aquarum mineralium (1597) realgaria venenosa neben Aetzſublimat da nennt, wo er überhaupt von giftigen Subſtanzen ſpricht; und in ſeiner Abhandlung de scenastica artis wird eine cadmia (Sublimat vom Schmelzen der Erze) quaedam sulphurea et arsenicalis erwähnt, quam realgar et climiam vel cachymiam vocant barbarie gaudentes Paracelsici. Demnach wäre das Wort aus der Paracelſus Schule hervorgegangen, wo der Gebrauch von neuen Wörtern, die an ſich keine Bedeutung haben, häufig war. Mit Realgar (oft heißt es

*) Die ſpätere alchemiſtiſche Anſicht, wonach zur Erzeugung des Goldes zwei entgegengeſetzte Principien, ein männliches und ein weibliches, mitwirken ſollen (vergl. Theil II, Seite 235), ließ den Arſenik wegen des Doppellaute ſeines Namens (ἀρρενικόν, Arſenik, ἀρρενικός, männlich) zu einem für hermetiſche Arbeiten beſonders geſuchten Material werden. Das Wort ἀρρενικον kommt übrigens in beiderlei Bedeutung weit vor der Zeit vor, für welche ſich die Exiſtenz einer ſolchen alchemiſtiſchen Anſicht zuerſt nachweiſen läßt.

auch Realgal) wird auch gleichzeitig rizigal oder risigallum gebraucht. (Die Schreibarten für dieſes Wort ſind ſehr verſchieden; Libavius nennt in ſeiner Alchymia [1595] rosagallum, Räuſchgäl, id est arsenicum citrinum vel sandaracha. Fit ex arsenico et auripigmento confusis. Alii risam galli scribunt.) Die meiſten dieſer Benennungen gingen ſowohl auf rothes als auf gelbes Schwefelarſenik; nur Realgar und Auripigment (aus dem franzöſiſchen orpiment machte man auch Operment) wurden beſtimmter unterſchieden. — Der weiße Arſenik hieß vorzugsweiſe Arſenik bis zu der Einführung der antiphlogiſtiſchen Nomenclatur (1787), wo mit dieſem Worte bezeichnet wurde, was bisher ſtets Arſenikkönig genannt worden war. Der weiße Arſenik hieß jetzt Arſenikoxyd; Fourcroy benannte ihn um 1800 zuerſt als acide arsenieux. Die Arſenikſäure erhielt ihre jetzige Bezeichnung ſogleich bei ihrer Entdeckung durch Scheele. Benennung Arſenikverbindungen.

Den Alten bereits war das natürlich vorkommende Schwefelantimon bekannt, welches überhaupt der Ausgangspunkt für die Darſtellung und Unterſuchung der Antimonverbindungen geweſen iſt. Die chemiſche Bearbeitung dieſes Körpers beſchränkte ſich im Alterthume auf wenige einfache Operationen, Röſten und Aehnliches; arzneilich wurde er nur äußerlich angewandt. Präparate deſſelben innerlich anzuwenden verſuchte zuerſt Baſilius Valentinus, welcher gegen das Ende des 15. Jahrhunderts in ſeinem »Triumphwagen des Antimonii« die chemiſche Geſchichte dieſes Metalls vollſtändiger gab, als ſie damals für irgend ein anderes vorlag. Seinem Beiſpiel folgten Paracelſus und alle Jatrochemiker, ſo daß die innerliche Anwendung der Antimonpräparate einen bedeutenden Streitpunkt in dem Kampfe der Jatrochemiker und der Anhänger der alten Galeniſchen Schule abgab. Es mußte hierdurch ſtets wieder die Aufmerkſamkeit auf die Bereitung antimonialiſcher Heilmittel gerichtet werden, und die unter den Anhängern und Nachfolgern des Paracelſus herrſchende Unſitte, daß jeder nach eignen Geheimmitteln ſtrebte, trug gleichfalls dazu bei, daß bald von dem Antimon mehr Präparate als wirkſame Arzneien angeprieſen wurden, als von irgend einer andern Subſtanz. Außerdem arbeiteten auch die Alchemiſten ſeit Baſilius Valentinus eifrig in dem Antimon und entdeckten viele neue Verbindungen deſſelben, welche arzneilich anzuwenden man gleichfalls Antimon.

timon. nicht ermangelte. So war ſchon früh eine Unzahl von antimonhaltigen Arzneien in Gebrauch; nichts fruchteten dagegen die Verbote, welche die Partei der Galeniſten von den Gerichten zu erlangen wußte oder ſelbſt ausgehen ließ (wie denn 1566 das Parlament zu Paris allen dortigen Aerzten die Anwendung des Antimons und der daraus zu bereitenden Arzneien bei der Strafe des Verluſtes ihres Rechts, Heilkunde auszuüben, unterſagte, und 1603 die mediciniſche Facultät zu Paris daſſelbe that, welches Verbot erſt 1666 wieder zurückgenommen wurde), und bis gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts dauerte eine wahre Manie fort, Spießglanzmittel zu erfinden und zu empfehlen. Von dieſen mögen hier nur diejenigen erwähnt werden, welche chemiſch wichtige Verbindungen des Antimons ſind, oder deren Bereitung mit der Erkenntniß ſolcher Verbindungen in Zuſammenhang ſtand.

felantimon. Das natürlich vorkommende Schwefelantimon war dem Dioskorides und dem Plinius unter den Namen *στίμμι* und stibium bekannt; bei beiden wird wenig mehr darüber angegeben, als wie es in der Heilkunſt äußerlich angewandt wurde. Von der in dem Orient herrſchenden Sitte der Frauen, die Augenbraunen mit Schwefelantimon zu färben oder den Bogen der Augenbraunen zu vergrößern, hieß daſſelbe nach Dioskorides auch *πλατυόφθαλμον* (die Augen erweiternd), *γυναικεῖον* (Weibern zukommend) u. a. Auf dieſe Anwendung des Schwefelantimons iſt ſchon in dem alten Teſtamente hingewieſen; bei Ezechiel z. B., wo die septuaginta überſetzt haben: *ἐστιβίζου τοὺς ὀφθαλμούς σου* (ſchminkteſt du deine Augen mit Spießglanz), und in dem 2. Buch der Könige, wo dieſelbe Ueberſetzung hat: *ἐστιμμίσατο τοὺς ὀφθαλμοὺς αὐτῆς* (ſie ſchminkte ihre Augen mit Spießglanz), es rückt hiernach die erſte Bekanntſchaft mit dem Schwefelantimon in noch frühere Zeit zurück, vor die des Dioskorides. — Den arabiſchen Chemikern des 8. bis 11. Jahrhunderts iſt gleichfalls dieſe Subſtanz bekannt; in den lateiniſchen Ueberſetzungen Geber's wird ſie als antimonium, bei anderen Arabern ſoll ſie als Alkohol bezeichnet ſein (die erwähnte Stelle aus Ezechiel heißt in der ſpaniſchen Ueberſetzung: alcoholaste tus ojos). Baſilius Valentinus im 15. Jahrhundert kennt den Schwefelgehalt derſelben (vergl. unten bei Antimonoxyd), und bald wird anerkannt, ſie beſtehe aus Schwefel und einem eigenthümlichen Metall. Libavius meint um 1600 in ſeiner Abhandlung de natura metallorum

noch ziemlich unbeſtimmt und alchemiſtiſchen Anſichten folgend: Antimo- Schwefel
nium est corpus durum terrestre, fragile, constans ex sulphure et arsenico turbido, et hydrargyro magis terreo. Triplex est; nigrum quod adhibent ad repurgandum aurum, et in quo plus est rubeae tincturae (Schwefel); album vel plumbeum quod est regulus ex illo eductus; et luteum vel subcroceum, quo utuntur magis ad medicinam. Richtigere Anſichten über den Schwefelgehalt des Antimons hatte Glauber (vergl. Theil II, Seite 302); N. Lemery ſagt in ſeinem Cours de chymie (1675): L'antimoine est un mineral composé d'un soulfre semblable au commun, et d'une substance fort approchante du métal. Ausführlich zeigte Kunkel in ſeinem Laboratorium chymicum, der Schwefel des rohen Antimons ſei ein ganz gemeiner Schwefel, und er lehrte ihn durch Behandlung des Minerals mit Schwefelſäure abſcheiden; und auch Boerhave zählte in ſeinen Elementis chemiae (1732) das rohe Antimon unter die semimetalla sulphurea (Schwefelmetalle).

Die aus Libavius angeführte Stelle zeigt, daß man damals in dem rohen Antimon auch einen mercurialiſchen Beſtandtheil annahm; dieſer Anſicht huldigten ſogar noch hundert Jahre ſpäter Becher, Kunkel und Boyle (vergl. über den mercurialiſchen Beſtandtheil der Metalle im dritten Theile S. 100 f.). Schwieriger iſt es, anzugeben, wann die ältere alchemiſtiſche Annahme von arſenikaliſchen Beſtandtheilen des rohen Antimons in die richtige Wahrnehmung überging, daß dies Mineral meiſt arſenikhaltig iſt. Von einem Arſengehalt redet in der oben mitgetheilten Stelle ſchon Libavius, und Angelus Sala ſagt in ſeiner Anatomia antimonii (1617), bei dem Gebrauch von Arzneimitteln, die aus Spießglanz bereitet ſeien, müſſe man hauptſächlich wegen des Arſenikgehaltes des letzteren ſehr vorſichtig ſein.

Wo bis zur Einführung der antiphlogiſtiſchen Nomenclatur (1787) Stibium oder Antimonium ohne weiteren Beiſatz gebraucht wird, iſt ſtets die Schwefelverbindung zu verſtehen. Die Benennung Spießglas (neuer iſt Spießglanz) findet ſich im 15. Jahrhundert bei Baſilius Valentinus, und geht auf die ſtengliche Form der am häufigſten natürlich vorkommenden Antimonverbindungen. Von jener Zeit an kommt auch die Bezeichnung Antimonium vor. Man findet mitunter angegeben, dieſer Name ſei davon abgeleitet, daß Baſilius ſeine Spießglanzpräparate zuerſt an ſeinen Kloſterbrüdern probirt habe, für welche die Wirkung ſo ungünſtig geweſen ſei, daß

Schwefelantimon. er den Spießglanz ſelbſt antimoine (man ſieht, daß die Erklärung von einem Franzoſen verſucht wurde) genannt habe. Baſilius ſelbſt ſagt aber in ſeinem Triumphwagen des Antimonii: »Damit ich, wie nicht unbillig, auch von dem Namen der Materia etwas ſage, ſo ſoll man das oder dieſes wiſſen, daß dieſe Materia von den Arabern iſt in ihrer Sprache lange Zeit und von Alters her genannt worden Aſinat; die Chaldäer habens Stibium intitulirt. In der lateiniſchen Sprache hat man es bis auf den jetzigen ſchwebenden Tag Antimonium geheiſſen. Die ſich aber der unſern deutſchen Mutterſprach allein einfältig befliſſen, haben dieſelbe Materia für ein Spießglas ausgerufen zu nennen, aus denen Urſachen, weil ſolche Materia ſpießig und ein Glas daraus zu machen iſt.« Wenn man auch dem Baſilius hier nicht Alles glauben darf, ſo erſcheint doch das als gewiß, daß er den Namen antimonium nicht aus jener Urſache zuerſt gegeben hat. Außer den oben dafür angegebenen anderen Namen finden ſich bei den Alchemiſten noch eine Menge bildlicher Bezeichnungen. Von der Anwendung dieſes Körpers zur Reinigung des Goldes (vergl. Theil II, Seite 41 f.) hieß er namentlich auch judex ultimus, balneum regis, lupus metallorum oder lupus rapax (vergl. Thl. II, Seite 222) u. a.

Mineralkermes. Das amorphe Schwefelantimon erhielt bereits Baſilius Valentinus auf eine ſpäter unbeachtet gebliebene Weiſe; er ſagt nämlich in ſeinem Triumphwagen des Antimonii, man könne den rohen Spießglanz zu einem rothen Körper ſublimiren, wenn man ihn mit armeniſchem Salze miſche (es bilden ſich dann Chlorantimon und Schwefelammonium, die nur in Dampfgeſtalt zuſammen exiſtiren können, und beim Erkalten wieder rothes Schwefelantimon und Salmiak geben). Bekannter wurde das rothe Schwefelantimon, als es unter dem Namen Mineralkermes in den Arzneiſchatz aufgenommen war. Schon Glauber ſpricht in mehreren ſeiner Werke undeutlich von der Auflöſung und dem Wiederabſcheiden des rohen Spießglanzes in Kali, und ebenſo N. Lemery, aber ihre Proceſſe wurden unter der Menge von anderen Bearbeitungen des Antimons überſehen. 1714 wurde die Aufmerkſamkeit auf das rothe Schwefelantimon gerichtet, als ein Carthäuſermönch zu Paris, der von den Aerzten bereits aufgegeben war, durch einen ſeiner Kloſterbrüder, Simon, mittelſt einer Arznei gerettet wurde, deren Bereitung der letztere von einem Chemiker de la Ligerie, dieſer von einem franzöſiſchen Officier Chaſtenay, und dieſer ſelbſt von einem deut-

ſchen Apotheker, der Glauber's Schüler geweſen war, erfahren hatte. Mineralkerm
Durch dieſe Cur wurde die gebrauchte Arznei berühmt, welche nun als Geheimmittel von den Carthäuſern zu Paris verkauft wurde, und deshalb zuerſt den Namen poudre des chartreux, Carthäuſerpulver, erhielt; die Bezeichnung Alkermes minerale legte ihr der Bruder Simon bei, welcher ihre Heilkräfte 1719 dem Publikum eifrigſt anpries. 1720 erkaufte das franzöſiſche Gouvernement die Bereitung dieſes Mittels von de la Ligerie für eine anſehnliche Summe, und ließ ſie durch dieſen zum allgemeinen Beſten bekannt machen. Das Verfahren des letztern beſtand darin, rohen Spießglanz mit kohlenſaurem Kali zu kochen und aus der Auflöſung den Kermes ſich abſcheiden zu laſſen. — Daß ſich nach dem Kochen von rohem Spießglanz mit Aetzkali bei dem Erkalten der Löſung ein rothes Pulver abſcheidet, beſchrieb G. F. Stabel in ſeiner Chymia dogmatico-experimentalis 1728. Er nannte das Präparat figirten Spießglasſchwefel; E. P. Meuder zeigte 1738 in ſeiner Analysis antimonii, daß es wahrer Kermes ſei. — Die Bereitungsmethode, wonach roher Spießglanz mit kohlenſaurem Alkali zuſammengeſchmolzen und dann ausgekocht wird, gab El. J. Geoffroy 1735 an.

Geoffroy glaubte, der Kermes ſei aus reguliniſchem Antimon, Schwefel und Alkali zuſammengeſetzt, und noch Macquer meinte (1778), das Alkali ſei ein weſentlicher Beſtandtheil deſſelben, was indeſſen ſchon Baumé (1773) leugnete. Diejenigen, welche das Alkali als nicht zur Zuſammenſetzung des Kermes gehörig anſahen, wollten den Unterſchied deſſelben von dem rohen Spießglanz darin finden, daß in dem erſteren das Antimon verkalkt, in dem letzteren reguliniſch mit Schwefel verbunden ſei. So wurde auch in dem erſten Verſuche der antiphlogiſtiſchen Nomenclatur (1787) der Kermes als oxyde d'antimoine sulfuré rouge bezeichnet. Bergman hatte 1782 bereits geäußert, die Baſis des hepatiſchen Gaſes (Schwefelwaſſerſtoffs) möge einen Beſtandtheil des Kermes ausmachen, aber erſt Berthollet [redacted] 1796 in ſeiner Abhandlung über dieſes Gas beſtimmter die Anſicht [redacted] es bilde mit Antimonoxyd den Kermes, den Goldſchwefel und den Glanzſafran, die unter ſich danach verſchieden ſeien, je nachdem das [redacted]men enthaltene Antimon mehr oder weniger oxydirt ſei, und Fourcroy [redacted]pauptete 1797, der Kermes ſei hydrothionſaures Antimonoxyd, der Goldſchwefel daſſelbe mit geſchwefeltem Antimonoxyd verbunden. Zwiſchen dieſen Anſichten blieben die Chemiker jetzt längere Zeit getheilt; Berzelius er-

klärte 1821 den Kermes für waſſerhaltiges Schwefelantimon, und H. Roſe (1825) und Fuchs (1833) beſtätigten, daß er von dem rohen Spießglanz nur im Aggregationszuſtande abweicht.

Schwefel u. a. Baſilius Valentinus erwähnt, daß aus einer lange mit rohem Spießglanz gekochten ſcharfen Lauge Eſſig eine rothe Subſtanz fälle. Quercetanus nennt in ſeiner Pharmacopoea (1603) ein aus ſpießglanzhaltiger Schwefelleberlöſung durch Säure niedergeſchlagenes Präparat zuerſt sulphur auratum (Goldſchwefel). Glauber ſchrieb in ſeiner Pharmacopoea spagyrica (1654) vor, die bei der Bereitung des Spießglanzkönigs ſich bildenden Schlacken aufzulöſen und mit Eſſig zu fällen; den Präcipitat pries er unter der Bezeichnung Panacea antimonialis oder Sulphur purgans universale als Heilmittel an. In dem Gebrauche des Namens Sulphur auratum ſowie in der Benennung des jetzt ſo bezeichneten Präparats herrſcht überhaupt bei den älteren Schriftſtellern eine Unordnung, welche ſpeciell darzulegen hier zu weit führen würde. Aehnlich iſt es, was den Spießglanzſafran, die Spießglanzleber und viele andere Präparate angeht, deren Geſchichte über die Erkenntniß der wichtigeren Antimonverbindungen nichts Erhebliches lehrt.

timonmetall. Die Gewinnung eines eigenthümlichen Metalls aus dem Spießglanz wird mit Sicherheit erſt in dem 15. Jahrhundert beſchrieben. Des Dioskorides Vorſchrift, daß man das rohe Antimon, um es zu röſten, unter Daraufblaſen erhitzen ſolle, bis es brenne, ἐὰν γὰρ ἐπιπλέον καῇ, μολυβδοῦται (denn ſtärker gebrannt ſchmilzt es wie Blei) — dieſe Vorſchrift zeigt ſicher nur, daß man das rohe Antimon als einen leicht ſchmelzbaren Körper kannte, nicht aber, daß man aus ihm ein dem Blei zu vergleichendes Metall auszuziehen wußte (mit Unkenntniß der Thatſachen überſetzt Plinius: ante omnia urendi modus necessarius est, ne plumbum fiat). — Baſilius Valentinus lehrte im 15. Jahrhundert zuerſt beſtimmt die Gewinnung des metalliſchen Antimons. In ſeiner »Wiederholung des großen Steins der uralten Weiſen« ſagt er: »der Antimonium iſt ein [illegible] in der Medicin; aus ihm wird mit Weinſtein und Salz ein König gemacht, ſo man dem Spießglaß im Schmelzen etwas vom Stahl-Eiſen zugiebt, giebts durch einen Handgriff einen wunderbarlichen Stern, ſo die Weiſen vormir den philoſophiſchen Signatſtern geheißen haben.« In dem Triumphwagen des Antimonii ſchreibt er vor: »Man nimmt gut Ungeriſch Spieß-

glaß, und auch ſo viel rohen Weinſtein und halb ſo viel Salpeter; dieſe Antimonmet
Stück zuſammen klein gerieben und in einem Windofen wohl fließen laſſen,
und nach dieſem ausgegoſſen in ein Gießbuckel und erkalten laſſen, ſo findet
man einen regulum«; durch Umſchmelzen mit denſelben Zuſätzen ſoll er ge-
reinigt werden. Stets ſpricht aber Baſilius von dieſem Metall als einer
ſchon länger bekannten Sache, und dafür zeugen auch die Anwendungen,
die man nach ihm damals bereits davon machte; in der letztgenannten Schrift
ſagt er, das Spießglanz werde noch zu anderen Sachen gebraucht, als zu
den Schriften, die man in den Druckereien gebrauche; unter gewiſſen Con-
ſtellationen der Planeten mache man damit Legirungen, aus welchen man
Siegel und Charaktere (Amulete) gieße, die beſondere Wirkung haben ſollen;
man gieße auch Spiegel, Schellen und Glocken daraus.

Baſilius hielt das reguliniſche Antimon für eine Abart des Bleies,
wie denn überhaupt früher jedes Halbmetall als eine Abart eines wirklichen
Metalls betrachtet wurde (vergl. Theil III, Seite 95); in dieſem Sinne nennt
er das Spießglanzmetall auch das Blei des Antimonii. Ausdrücklich machte
er darauf aufmerkſam, der mit einem Stern verſehene Regulus ſei mit ei-
nem, welcher ſolchen Stern nicht habe, doch vollkommen einerlei. — Seine
Methoden, dies Metall darzuſtellen, wurden von allen folgenden Chemikern
angewandt. Die meiſten erkannten daſſelbe als einen eigenthümlichen Stoff
an, nur im 16. Jahrhundert kommen noch manchmal Verwechſelungen mit
dem Wismuth vor, wie denn Libavius u. a. in ſeiner Alchymia (1595)
davon meint: Stibium adjectis ferri lamellis funditur in regulum plum-
beum, quem aliqui vocant marcasitam, et videtur parum differre a
plumbo cinereo duro, quod bismuthum nominant.

Bekannt iſt, daß man früher das metalliſche Antimon arzneilich an-
wandte; man machte Becher davon, in welchen man über Nacht Wein
ſtehen ließ, den man dann trank. Der Gebrauch dieſer Brechkelche kam
doch ſchon zu Boyle's Zeit in Abnahme. Etwas länger erhielten ſich
die metalliſchen Antimonpillen, die man »ewige« nannte, und über deren
mißbräuchlichen Gebrauch noch N. Lemery in ſeinem Cours de chymie (1675)
ſagt: Lorsqu'on avale la pilule perpetuelle, elle est entraisnée par sa
pesanteur, et elle purge par bas; on la lave, et on la redonne comme
devant, et ainsi perpetuellement. Die gebrauchte Bezeichnung gründete ſich
hauptſächlich auf den Glauben, ſolche Pillen wirkten nur durch den Contact,
und verlören nichts an Gewicht; daſſelbe glaubte man von dem metalliſchen

Antimonmetall. Antimon oder dem Antimonglas, mit welchem man Wein in Berührung ließ und zur Arznei machte. Johann Franz Vigani, ein Arzt aus Verona, der aber hauptſächlich in England lebte, in ſeiner Medulla Chemiae (1658) und N. Lemery a. a. O. beſtritten zuerſt dieſen Irrthum.

Baſilius Valentinus hatte bereits, wie aus der oben mitgetheilten Stelle erſichtlich, darauf hingewieſen, das ſternförmige Gefüge auf der Oberfläche des reguliniſchen Antimons zeige ſich vorzüglich an dem mit Zuſatz von Eiſen bereiteten, und viele Chemiker wiederholten dies auch, wie denn namentlich Becher in dem II. Supplement (1675) zu ſeiner Physica subterranea ſagt: Sciendum est, tres regulos (antimonii) dari; quorum unus per carbones, alter per salia, tertius cum Marte (Eiſen) fit. Qui ultimus solus est stellatus, nam utcunque antimonium tractetur, nunquam ejus regulus vera stella signabitur, nisi Mars accedat. Viele andere Alchemiſten glaubten, die glückliche Bereitung des reguli antimonii stellati hänge nicht allein von einem Eiſengehalt, ſondern auch von der günſtigen Conſtellation der Geſtirne ab. Dieſe Anſicht herrſchte noch zu Boyle's Zeit, wie deſſen tentamina quaedam de infido experimentorum successu (1661) erſehen laſſen, in welchen übrigens bereits angegeben iſt, auch ohne Zuſatz von Eiſen laſſe ſich ein Spießglanzkönig mit einem Stern darſtellen. Noch N. Lemery eifert in ſeinem Cours de chymie (1675) gegen jenen Aberglauben: L'étoile qui paroist sur le regule d'antimoine martial, a donné matière de raisonner à beaucoup de chymistes; et comme la pluspart de ces Messieurs sont fort entestez des influences planetaires et d'une prétendue correspondance entre chacune de ces planettes et le métal qui porte son nom, ils n'ont pas manqué de dire que cette étoile procedait de l'impression que les petits corps qui sortaient de la planette de Mars, avoient fait sur l'antimoine à cause d'un reste de fer qui y estoit mélé; et pour cette raison, ils ont recommandé de faire ce regule le mardy entre sept et huit heures du matin, ou entre deux et trois heures aprés midi, pourveu que le temps soit clair et serein; croyant que ce jour qui tient son nom de la planette, soit celuy auquel elle verse le plus d'influences.

Antimonoxyd. Es iſt möglich, aber wenig wahrſcheinlich, daß ſchon die Alten den Unterſchied zwiſchen dem Grauſpießglanzerz (ſpec. Gew. 4,6) und dem Weißſpießglanzerz (ſpec. Gew. 5,6) beachtet haben. Das erſtere könnte das männliche,

das zweite das weibliche Spießglanz des Plinius sein; dieser sagt: Duo ejus (des Antimons) genera, mas et femina. Horridior est mas, scabriorque et minus ponderosus, minusque radians et arenosior; femina contra nitet, friabilis, fissurisque, non globis, debiscens. — Im 15. Jahrhundert unterscheidet Basilius Valentinus in dem Triumphwagen des Antimonii: „Es soll der gutherzige, wohlmeinende Kunstsuchende weiter berichtet sein von dem antimonio, daß ein großer Unterschied ist zwischen dem Spießglas; einer ist schön rein und einer güldischen proprietät und Eigenschafft, derselbe, welcher einer güldischen Art ist, hat viel mercurium (Princip der Metallicität), ein anderer hat viel Schwefel, derselbige ist der güldischen complexion nicht so nahe verwandt, als der vorige, mit schönen langweißglänzenden Spitzen erzeigend und durchzogen". Antimonoxyd

Derselbe sagt in seiner »Wiederholung des großen Steins der uralten Weisen«: »Man kann aus dem gemeinen regulo des Spießglases gar schöne herrliche Blumen oder flores bereiten, roth, gelb und weiß, danach das Feuer in seinem Regiment gehalten wird«. Die Schriftsteller des 16. bis 18. Jahrhunderts nehmen übrigens die Bezeichnung flores antimonii sehr unbestimmt; namentlich legte man sie noch der unreinen antimonigen Säure bei, welche bei der Verbrennung des verdampfenden Schwefelantimons sich absetzt. Die bei der Verbrennung von reguliniſchem (mit Eisen bereitetem) Antimon entstehenden Blumen nannte man, bis in den Anfang des 18. Jahrhunderts, auch nix ferri (Eisenschnee), weil man glaubte, der Gehalt an Eisen bedinge die Bildung derselben wesentlich.

Das vitrum antimonii oder Spießglanzglas (Antimonoxyd mit wenig Schwefelantimon) lehrte bereits Basilius Valentinus darstellen. Seine Methode war die, (nicht vollständig) geröstetes Schwefelantimon stark zu erhitzen. Libavius, N. Lemery u. A. machten bereits darauf aufmerksam, wie viel bei dieser Bereitung auf richtiges Rösten ankommt; bei letzterem findet man bereits angegeben, daß zu stark geröstetes Schwefelantimon durch Zusatz von Schwefel oder rohem Spießglanz zu Glas geschmolzen werden könne.

Unreine (Schwefelantimon enthaltende) antimonige Säure scheint schon zu Dioskorides' und Plinius' Zeit dargestellt worden zu sein, welche beide von dem Rösten des Spießglanzes sprechen. Geber schreibt in seiner Abhandlung de investigatione magisterii gleichfalls vor, den Spießglanz zu rösten, aber ausführlicher lehrte erst Basilius Valentinus in seinem Antimonige Säu

Hauptwerk über das Antimon dieſe Operation, mit ſpeciellen Angaben, wie man anfangs ſehr mäßiges Feuer geben und fleißig umrühren müſſe.

Antimonſäure. Das zweifach antimonſaure Kali bereitete zuerſt Baſilius Valentinus; er ſchreibt vor, rohes Antimon mehrmals mit Salpeter verpuffen zu laſſen und mit Waſſer und Weingeiſt auszuwaſchen. Das Präparat wurde als antimonium diaphoreticum ablutum oder calx antimonii elota ſchon von allen Anhängern des iatrochemiſchen Syſtems häufig angewandt. (Das nicht ausgewaſchene Präparat, antimonium diaphoreticum non ablutum, wurde gegen das Ende des 17. Jahrhunderts beſonders berühmt, wo es ein Arzt zu Saint-Cyr, Rotrou, als auflöſendes Mittel empfahl, nach welchem es auch fondant de Rotrou hieß.) Die urſprüngliche Darſtellungsmethode wurde ſchon früh abgeändert; ſo iſt, was in Libavius' Alchymia (1595) antimonium diaphoreticum heißt, Antimonſäurehydrat, da nach der hier gegebenen Vorſchrift der Rückſtand von der Verpuffung des Spießglanzes mit Salpeter durch Vitriolgeiſt und Eſſigſäure behandelt werden ſoll. Das Antimonſäurehydrat auf dieſe Art aus antimonſaurem Kali durch Säuren darzuſtellen, lehrte auch der Amſterdamer Arzt Theodor Kerkring, welcher 1665 einen Commentar zu des Baſilius Triumphwagen des Antimonii publicirte, und nach welchem jenes Heilmittel auch materia perlata Kerkringii hieß. Antimonium diaphoreticum nannte Croll in ſeiner Basilica chymica (1608) auch das Präparat, welches ſonſt als mineraliſcher Bezoar bezeichnet und durch wiederholtes Abdampfen von Salpeterſäure über Antimonbutter erhalten wurde; Glauber zog in ſeiner Pharmacopoea spagyrica (1656) vor, die letztere Benennung (bezoardicum minerale) dem Heilmittel zu geben, welches er durch Kali aus einer Miſchung der Antimonbutter mit Salpeterſäure niederſchlug.

Ueber die Anzahl der Oxydationsſtufen des Antimons herrſchte lange große Unſicherheit. Thénard unterſchied 1800 ſechs verſchiedene Oxyde deſſelben, Prouſt 1804 nur zwei (das Antimonoxyd und eine ſauerſtoffreichere Verbindung). Berzelius beſtimmte 1812 die Antimonoxyde, wie ſie noch jetzt angenommen ſind, und gab den höheren Oxydationsſtufen die Namen antimonige und Antimonſäure.

Chlorantimon. Das Dreifach-Chlorantimon lehrte Baſilius Valentinus auf verſchiedene Art bereiten; in dem Triumphwagen des Antimonii giebt er die Vorſchrift: »Nimm getödtetes Queckſilber, ſo ſchön glänzend und rein

sublimirt worden, und gutes Spießglas auch so viel; die reib unter einander Chlorantl
und distillire sie; — solch Oehl ist erstlich weiß, und gesteht wie Eis oder geronnene Butter«; er erwähnt auch der Destillation des Spießglanzes mit Salz und Töpferthon, oder mit Salzsäure. — Diesem Präparat blieb die Benennung butyrum antimonii; die Theorie bei seiner Bereitung mittelst Sublimat gab Glauber 1648 in seinen novis furnis philosophicis (vergl. Theil II, Seite 302), welcher auch zuerst die bis dahin gehegte Ansicht widerlegte, das so dargestellte Chlorantimon sei queckſilberhaltig; er brachte auch die anderen schon von Basilius angedeuteten Methoden in Anwendung, die Antimonbutter darzustellen mittelst Spießglanz, Kochsalz und Vitriol, oder aus Spießglanzblumen und Salzsäure.

Nach der eben erwähnten irrigen Ansicht war namentlich die Substanz benannt worden, welche Wasser aus Antimonbutter niederschlägt. — Schon Basilius Valentinus sagt in dem Triumphwagen des Antimonii, aus dem Destillat von Spießglanz mit starker Salzsäure präcipitire gemeines Wasser ein weißes Pulver. Paracelsus bezeichnete dieses als ein Queckſilberpräparat; seine Archidoxa enthalten die Vorschrift, Sublimat mit Antimon zu destilliren und das Product mit Wasser zu coaguliren, so habe man den mercurium vitae. Gegen das Ende des 16. Jahrhunderts wurde diese Arznei hauptsächlich durch Victor Algarotus, einen Arzt zu Verona, in Gebrauch gebracht, nach welchem es auch später als Pulvis Algaroti gewöhnlich bezeichnet wurde, obgleich es von ihm selbst pulvis angelicus genannt worden war. Uebrigens hatte, namentlich im 17. Jahrhundert, fast jeder bedeutendere Jatrochemiker einen eigenen Namen für dieses Präparat.

Das Fünffach-Chlorantimon entdeckte H. Rose 1835.

Das Gediegentellur aus Siebenbürgen war von den früheren Mine- Tellu
ralogen als aurum paradoxum oder metallum problematicum bezeichnet worden, ohne daß man über seine chemische Natur genauere Untersuchungen angestellt hätte. Dies versuchte zuerst 1782 der österreichische Bergbeamte Müller von Reichenstein; er fand darin ein Metall, welches von Wismuth und Antimon, denen es allein verglichen werden konnte, doch verschieden war, und welches er für ein eigenthümliches hielt. Zur Entscheidung

Tellur. dieſer Frage ſchickte er von dem neuen Metall an Bergman, der aber nur feſtſtellte, daß es beſtimmt kein Antimon ſei. Später trug Müller ſelbſt dazu bei, daß Klaproth die Unterſuchung der Tellurerze vornehmen konnte; dieſer beſtätigte 1798, daß in ihnen ein neues Metall enthalten ſei, und gab ihm den Namen Tellur (tellus, Erde); und als 1802 ein Ungenannter vermuthete, das Tellur möge doch mit Antimon identiſch ſein, zeigte Klaproth nochmals ihre Verſchiedenheit. Er ſtudirte nur das eine Oxyd des Tellurs, welches jetzt als tellurige Säure bezeichnet wird: die Tellurſäure entdeckte 1832 Berzelius, der überhaupt das Tellur am vollſtändigſten unterſucht hat. — Den Tellurwaſſerſtoff entdeckte H. Davy 1810.

Wismuth. Kenntniß deſſelben als eines beſondern Metalls.

Es iſt behauptet worden, daß das Wismuth bereits im 13. Jahrhundert bekannt geweſen ſei; man ſcheint hierzu dadurch geführt worden zu ſein, daß das Wismuth, wo ſeiner Erwähnung geſchieht (wie noch bis auf die neuere Zeit), als Marcaſit bezeichnet wird, und daß dieſes Wort ſich bei Arnold von Villanova, Roger Baco und anderen gleichzeitigen Schriftſtellern findet. Es iſt jedoch zu bemerken, daß das Wort Marcasita zu jener Zeit und noch viel ſpäter *) eine äußerſt unbeſtimmte Bedeutung hatte, daß es ſchon bei Albertus Magnus im 13. Jahrhundert für jedes erzführende glänzende Mineral (Kieſe, Glanze und Blenden) überhaupt, namentlich den Eiſenkies und dieſem ähnliche Foſſilien gebraucht wurde (noch zu Wallerius' Zeit herrſchte eine ſolche Confuſion in der Anwendung dieſes Wortes, daß er vorſchlug, wenigſtens nur die regelmäßig kryſtalliſirten Kieſe ſo zu benennen). Des Wismuths als eines metalliſchen Körpers gedenkt zuerſt Baſilius Valentinus im 15. Jahrhundert; er ſagt in ſeinem letzten Teſtament: »Das antimonium gehöret zwiſchen Zinn und Blei, wie das Wismuth oder magnesia unter und zwiſchen das Zinn und Eiſen«; an einer andern Stelle derſelben Schrift meint er: »es gibt einen reinen Wismuth, der iſt grob und hat ein coagulirt Waſſer [illegible]

*) Auf die Unbeſtimmtheit der Bedeutung dieſes Wortes machte ſchon Libavius in ſeiner Alchymia 1595 aufmerkſam: Vocabulo marcasitarum [illegible] lapides minerales designantur, et nonnunquam etiam venae metalli [illegible] ut cadmia, cobaltum, bismuthum crudum, talcum, galena, pyrites, [illegible] magnes, zinckum album et rubeum de natura cupri, item gelfum etc

bei sich«; er sagt weiter, das Wismuth wirke auf die Wünschelruthe wie das Zinn, und in seinen Schlußreden erklärt er: »Wismuth oder Marcasit ist des Jovis Bastard« (das dem Zinn entsprechende Halbmetall). In dem folgenden Jahrhundert nennt Paracelsus den »Wißmat« unter den Halbmetallen. Agricola bezeichnet das Wismuth als bisemutum oder auch als plumbum cinereum; er erklärt es bereits für ein wahres Metall, und berichtet, daß man es dem zu verarbeitenden Zinn zusetze. Libavius um 1600 verwechselt es mit dem Spießglanzmetall, wie wir schon oben Seite 105 sahen; in der Abhandlung de natura metallorum sagt er: Bismuthum est corpus minerale, livedinis albicantis, durum, fragile, constans mercurio albo, terreo, suphureque tali et arsenico, omnibus volaticis et impuris, medium inter plumbi genera et antimonium. — — Nihil differt bismuthi regulus a regulo stibii. N. Lemery dagegen verwechselt es 1675 in seinem Cours de chymie mit dem Zink: Le bismuth est une marcassite sulphureuse, qu'on trouve dans les mines d'estain; plusieurs croyent que c'est un estain imparfait qui participe beaucoup de l'arsenic; ses pores sont disposez autrement que ceux de l'estain, et on le reconnaist parceque le menstrue qui dissout le bismuth ne peut pas dissoudre entierement l'estain. Il y a une autre espèce de marcassite, appellée Zinch, qui ressemble fort au bismuth, sur laquelle on peut faire les mêmes préparations, que nous allons décrire (er beschreibt aber auch die Darstellung des Schminkweißes). La marcassite n'est autre chose que l'excrement d'un metal ou une terre remplie de parties metalliques. In seinem Dictionnaire universel des drogues simples (1698) meinte Lemery, das Wismuth werde in England aus unreinem (arsenhaltigem) Zinn durch Schmelzen mit Weinstein und Salpeter künstlich bereitet, und diese irrige Ansicht erhielt sich bei Einigen so lange, daß noch 1754 J. H. G. v. Justi behauptete, aus Arsenik, Zinn, Weinstein und Salpeter könne man überall Wismuth machen. Die Eigenthümlichkeiten des Wismuths lehrte Pott 1739 genauer kennen. Zunächst nach diesem untersuchte es 1753 der Sohn Cl. J. Geoffroy's, und wollte beweisen, daß das Blei und das Wismuth ganz ähnliche Körper seien; er stützte sich darauf, daß beide Metalle bei der Verkalkung an Gewicht zunehmen, daß man aus beiden Mennige brennen, mit beiden Silber cupelliren könne u. s. w. Bergman hauptsächlich lehrte die Reactionen des Wismuths als die eines eigenthümlichen Metalls kennen.

Wismuth Erkenntniß d. als eines bes. Metall

ere Kenntniſſe Anſichten über ei u. Meſſing.

Kupfer gelb färbte, wird von Dioskorides und Plinius als καδμεία oder Cadmia (dies Wort leiten Einige von Cadmus ab, der die Griechen zuerſt mit der Gewinnung und Bearbeitung der Erze bekannt gemacht haben ſoll) bezeichnet; bei beiden wird derſelbe Name auch für künſtlich dargeſtelltes Zinkoxyd (vergl. unten) gebraucht. Dioskorides ſpricht nur von der mediciniſchen Anwendung der Cadmia, Plinius auch von ihrer Benutzung zur Bereitung des Meſſings, welches bei ihm nicht nur aes, ſondern auch aurichalcum heißt (die letztere Bezeichnung ging vermuthlich auf eine beſondere Gattung von Meſſing, ähnlich wie das neuere Similor; es wird dies beſonders wahrſcheinlich, wenn die unten angeführte Worterklärung des Iſidorus die richtige, die von Feſtus mitgetheilte, daß es eigentlich orichalcum heiße, aber die unrichtige iſt). Bei Plinius bedeutet cadmia die Subſtanz, die zur Meſſingbereitung dienen kann; er ſagt: Aes fit e lapide aeroso, quem vocant cadmiam, und: Ut ipse lapis, ex quo fit aes, cadmia vocatur, sic rursus in fornacibus existit (als Beſchlag der Oefen, in welchen Erze verarbeitet wurden). Dieſe Benennung der natürlichen Zinkerze und des Ofenbruchs mit demſelben Namen deutet darauf hin, daß man eine Gleichartigkeit in ihren Wirkungen, vielleicht die Anwendbarkeit der letzteren Subſtanz zur Meſſingbereitung, damals ſchon erkannt habe, aber keiner der Alten erwähnt dieſer Anwendbarkeit ausdrücklich. Auch die zunächſt folgenden lateiniſchen Schriftſteller nennen nie, wo ſie Zuſätze zur Meſſingbereitung anführen, die künſtliche Cadmia ausdrücklich. Feſtus (um 400 etwa) hat in ſeiner Schrift de verborum significatione folgende Erklärungen: Cadmea terra, quae in aes conjicitur, ut fiat aurichalcum, und: aurichalcum vel orichalcum quidam putant compositum ex aere et auro, sive quod colorem habeat aureum. Orichalcum sane dicitur, quia in montuosis locis invenitur. Mons etenim Graece ὄρος appellatur. Iſidorus im 7. Jahrhundert erklärt in ſeinem Werke über die Abſtammung der Wörter: aurichalcum dictum, quod et splendorem auri et duritiem aeris possideat; fit autem ex aere et igne multo, ac medicaminibus (Zuſätze) perducitur ad aureum colorem.

Den Alchemiſten war die Färbung des Kupfers durch zinkhaltige Subſtanzen ſo früh bekannt, als man die Exiſtenz der Alchemie ſicher zurück verfolgen kann. Der Alexandriner Zoſimus giebt im Anfang des 5. Jahrhunderts die Vorſchrift, Cypriſches Kupfer zu ſchmelzen und fein zerriebene Tutia darauf zu ſtreuen. Wenn dieſer Zuſatz wirklich ſchon bei Zoſimus

zwiſchen Blei und Wismuth verleitet, man müſſe Salzwaſſer zur Darſtellung des Schminkweißes nehmen, und dieſer Körper ſei dem aus ſalpeterſaurem Blei mit Salzwaſſer entſtehenden Niederſchlag analog, er ſei ein »Hornwismuth«. Pott widerlegte dies nochmals 1739.

Zink.

Die Alten bereits kannten die Legirung des Zinks mit Kupfer, das Meſſing, ohne jedoch zu vermuthen, daß darin außer dem Kupfer noch ein beſonderes Metall enthalten ſei. Auch ſpäter geht die Erkenntniß des Zinks hauptſächlich aus der genaueren Unterſuchung des Meſſings und der Erze, welche zu der Bereitung des letzteren dienen können, hervor; aber mit vielen Schwankungen und Rückſchritten, ſo daß lange Zeit das Zink weit weniger genau unterſucht iſt, als andere ihm ähnliche Metalle, das Wismuth, Antimon u. a.

Früherer Kenntniß und Anſichten Galmei u. M

Ariſtoteles bereits in dem 4. Jahrhundert vor Chr. deutet auf die Darſtellung des Meſſings hin, indem er in ſeiner Schrift *περὶ θαυμασίων ἀκουσμάτων* (de mirabilibus auscultationibus) ſagt: *φασὶ τὸν Μοσσύνοικον χαλκὸν λαμπρότατον καὶ λευκότατον εἶναι, οὐ παραμιγνυμένου αὐτῷ κασσιτέρου, ἀλλὰ γῆς τινος αὐτοῦ γινομένης καὶ συνεψομένης αὐτῷ* (man ſagt, das Moſſinöciſche Erz ſei ſehr glänzend und hell, nicht weil ihm Zinn zugeſetzt, ſondern weil eine dort vorkommende Erde damit zuſammengeſchmolzen werde). (Die Moſſinöcier wohnten am ſchwarzen Meere.) Einige glauben, das Wort Meſſing (Möſſing) ſelbſt ſei aus »Moſſinöciſches Metall« entſtanden; Andere leiten es von Miſchen ab, aber ſicher mit Unrecht, denn die Bezeichnung Meſſing kommt in einer Zeit vor (wenigſtens ſchon im 15. Jahrhundert), wo man ſich darunter ebenſowenig eine Miſchung dachte, wie wir jetzt gefärbte Leinwand als eine Miſchung von weißer Leinwand und Farbe betrachten. Lange Zeit hielt man das Meſſing für Kupfer, welches von dem rothen Kupfer nur in der Farbe verſchieden ſei. *Χαλκός* bei den Griechen, aes bei den Römern bedeutet deshalb ſowohl Kupfer wie Meſſing, ähnlich wie noch jetzt cuivre beide Bedeutungen haben kann, je nach der beigefügten Bezeichnung der Farbe. (Hieran erinnernd iſt der Ausdruck Theophraſt's, um 300 vor Chr., zur Darſtellung des Grünſpans werde *χαλκὸς ἐρυθρός*, aes rubrum, genommen.) — Die erdige Subſtanz, durch welche man das

ere Kenntniſſe Anſichten über ei u. Meſſing.

Kupfer gelb färbte, wird von Dioskorides und Plinius als καδμεία oder Cadmia (dies Wort leiten Einige von Cadmus ab, der die Griechen zuerſt mit der Gewinnung und Bearbeitung der Erze bekannt gemacht haben ſoll) bezeichnet; bei beiden wird derſelbe Name auch für künſtlich dargeſtelltes Zinkoxyd (vergl. unten) gebraucht. Dioskorides ſpricht nur von der mediciniſchen Anwendung der Cadmia, Plinius auch von ihrer Benutzung zur Bereitung des Meſſings, welches bei ihm nicht nur aes, ſondern auch aurichalcum heißt (die letztere Bezeichnung ging vermuthlich auf eine beſondere Gattung von Meſſing, ähnlich wie das neuere Similor; es wird dies beſonders wahrſcheinlich, wenn die unten angeführte Worterklärung des Iſidorus die richtige, die von Feſtus mitgetheilte, daß es eigentlich orichalcum heiße, aber die unrichtige iſt). Bei Plinius bedeutet cadmia die Subſtanz, die zur Meſſingbereitung dienen kann; er ſagt: Aes fit e lapide aeroso, quem vocant cadmiam, und: Ut ipse lapis, ex quo fit aes, cadmia vocatur, sic rursus in fornacibus existit (als Beſchlag der Oefen, in welchen Erze verarbeitet wurden). Dieſe Benennung der natürlichen Zinkerze und des Ofenbruchs mit demſelben Namen deutet darauf hin, daß man eine Gleichartigkeit in ihren Wirkungen, vielleicht die Anwendbarkeit der letzteren Subſtanz zur Meſſingbereitung, damals ſchon erkannt habe, aber keiner der Alten erwähnt dieſer Anwendbarkeit ausdrücklich. Auch die zunächſt folgenden lateiniſchen Schriftſteller nennen nie, wo ſie Zuſätze zur Meſſingbereitung anführen, die künſtliche Cadmia ausdrücklich. Feſtus (um 400 etwa) hat in ſeiner Schrift de verborum significatione folgende Erklärungen: Cadmea terra, quae in aes conjicitur, ut fiat aurichalcum, und: aurichalcum vel orichalcum quidam putant compositum ex aere et auro, sive quod colorem habeat aureum. Orichalcum sane dicitur, quia in montuosis locis invenitur. Mons etenim Graece ὄρος appellatur. Iſidorus im 7. Jahrhundert erklärt in ſeinem Werke über die Abſtammung der Wörter: aurichalcum dictum, quod et splendorem auri et duritiem aeris possideat; fit autem ex aere et igne multo, ac medicaminibus (Zuſätze) perducitur ad aureum colorem.

Den Alchemiſten war die Färbung des Kupfers durch zinkhaltige Subſtanzen ſo früh bekannt, als man die Exiſtenz der Alchemie ſicher zurückverfolgen kann. Der Alexandriner Zoſimus giebt im Anfang des 5. Jahrhunderts die Vorſchrift, Cypriſches Kupfer zu ſchmelzen und fein zerriebene Tutia darauf zu ſtreuen. Wenn dieſer Zuſatz wirklich ſchon bei Zoſimus

als Tutia bezeichnet iſt (von den Schriften deſſelben ſind nur wenige Bruchſtücke edirt, und der Inhalt der obigen Vorſchrift nur durch die Relation eines Späteren bekannt), ſo haben diejenigen Unrecht, welche behaupten, die Bezeichnung Tutia finde ſich zuerſt bei Avicenna im 11. Jahrhundert. Auch Geber im 8. Jahrhundert kannte die Verwandlung des Kupfers in Meſſing, und in den Ueberſetzungen ſeiner Schriften wird der nöthige Zuſatz gleichfalls als Tutia bezeichnet; tutia Venerem citrinat citrinitate bona, heißt es in der Summa perfectionis magisterii. Gleichbedeutend mit Tutia ſoll ſich auch bei den arabiſchen Schriftſtellern climia finden, woraus calimia, lapis caliminaris oder calaminaris und im Deutſchen Galmei geworden ſein ſoll; dieſe Bezeichnungen gehen, ſo weit ſich das aus den arabiſchen Schriften Mitgetheilte beurtheilen läßt, ſowohl auf den natürlichen Galmei, wie auf zinkhaltigen Ofenbruch. Frühere Kenntniß und Anſichten über Galmei u. M.

Bei den Abendländern äußert ſich im 13. Jahrhundert Albertus Magnus (in ſeinem Werke de rebus metallicis et mineralibus) über den in Rede ſtehenden Gegenſtand; er wußte, daß der natürliche Galmei wie auch die bei dem Röſten von (zinkhaltigen) Erzen ſich ſublimirende Subſtanz zur Bereitung des Meſſings anwendbar iſt. Der erſtere heißt bei ihm calaminaris (vergl. Theil III, Seite 104 f.), die letztere Tutia; tuthia, ſagt er, cujus usus frequens est in transmutationibus metallorum, est artificialis et non naturalis commistio; fit autem tuthia ex fumo qui elevatur superius, et adhaerendo corporibus duris coagulatur, ubi purificatur aes a lapidibus et stanno, quae sunt in ipso. Aus dem 15. Jahrhundert ſpricht Baſilius Valentinus in ſeinem letzten Teſtament: »Man bringt ganz abendtheuerlicher Weiſe ins Kupfer die Röthe, und machet Meſſing daraus«, geht aber nicht darauf ein, wie das letztere geſchehe; in derſelben Schrift, da wo er vom Bleierz handelt, nennt er auch den Galmei, aber ohne ihn näher zu beſchreiben.

Agricola ſpricht die Anſicht aus, das Meſſing ſei eine Miſchung, aber er meint, ſeine Beſtandtheile ſeien Kupfer und eine Erde (Galmei). In ſeinem Werke de ortu et causis subterraneorum ſagt er: Mista fieri ex terra et metallo, comprobat orichalcum, quod ex aere et cadmia fossili fit. In der Abhandlung de natura fossilium erwähnt er, daß man ſtatt des gewöhnlichen Galmei's auch Ofenbruch zur Darſtellung des Meſſings nehme: Sunt qui in cadmiae fossilis locum cadmiam fornacum substituunt. Dieſe Nutzung des bisher für unbrauchbar angeſehenen Ofen-

bruchs führte im Großen um die Mitte des 16. Jahrhunderts zuerſt Erasmus Ebner aus Nürnberg am Harze aus.

So wurde in dem 16. Jahrhundert die Anſicht allgemein, Meſſing beſtehe aus Kupfer und einer Erde; die einſichtsvollſten Metallurgen gelangten nicht zu der Einſicht, ein eigenthümliches Metall legire ſich bei der Meſſingbereitung mit dem Kupfer. Doch war dieſes eigenthümliche Metall ſchon lange einzelnen bekannt und auch von dieſen benannt worden. Es fehlte nur die Anerkennung, daß es in dem Galmei und in dem Ofenbruch von dem Ausſchmelzen zinkiſcher Erze enthalten ſei.

Kenntniß des Zinks als eines eigenthümlichen Metalls.

Dioskorides ſpricht bereits davon, man ſolle die Cadmia mit Kohle erhitzen, bis ſie glänzend werde, allein ſeine Ausdrücke ſind nicht beſtimmt genug, um entſcheiden zu laſſen, ob man hierbei metalliſches Zink wahrgenommen habe oder nicht. — Einige wollen die erſte Kenntniß dieſes Metalls dem Albertus Magnus zuweiſen, aber auch hierfür ſind keine genügenden Gründe vorhanden. In ſeiner Schrift de rebus metallicis et mineralibus ſpricht er von einem Foſſil, deſſen Metall im Feuer nicht ſchmelze, ſondern verfliege; dieſes Mineral deutete man als Galmei, aber es wird bei Albertus marcasita (vergl. über dieſes Wort Seite 110) genannt, während der Galmei ſonſt bei ihm lapis calaminaris heißt. — Das Wort Zink kommt zuerſt bei Baſilius Valentinus im 15. Jahrhundert vor; in ſeinem Triumphwagen des Antimonii ſagt er: »Es wird auch wohl ohne die« (d. h. außer den) »gewiſſen Metalle ein Mineral geboren aus den tribus principiis« (Salz, Schwefel, Queckſilber) »als Vitriol oder anders mehr, als Cobolt, Zincken, Marchaſit oder Wismuth«, und in dem dritten Buch ſeines letzten Teſtaments: »Die Mineralia aber begreifen und haben in ſich, oder unter ſich, alle Ertz, Metallen, Mineralien, Marcaſiten, Kalk, Zincken, allerlei Kieß, Wißmuth und Stein, ſie ſeyen edel oder unedel«. Baſilius zählte nach der erſteren Stelle das, was er Zink nannte, nicht zu den eigentlichen Metallen. Beſtimmt aber war das ein metalliſcher Körper, was bei Paracelſus Zink heißt; in ſeinem Tractat von Mineralien ſagt dieſer: »Alſo iſt noch ein Metall, als der Zincken; derſelbig iſt unbekandt in der Gemeine und iſt dermaßen ein Metall einer ſonderlichen Art; — — keine Malleabilität hat er, — und ſeine Farben iſt unterſchiedlich von anderen Farben, alſo daß er den anderen Metallen, wie ſie wachſen, gar nicht gleich iſt«. An einem andern Orte zählt er den Zink auf-

drücklich zu den Baſtarden der Metalle (Halbmetallen; vergl. Theil III, Seite 95).

Erkenntniß Zinks als eigenthümliches Halbmetalls.

Paracelſus giebt ebenſo wenig wie Baſilius an, aus was die Subſtanz, die ſie Zink nennen, dargeſtellt wird. — Bei Agricola und anderen gegen das Ende des 16. Jahrhunderts lebenden Schriftſtellern kommt das Wort Zink vor, aber meiſtens bedeutet es bei ihnen nicht das Metall, ſondern nur Zinkerz. Bei Agricola habe ich das Wort nur zweimal gefunden. Einmal in der Schrift de natura fossilium, wo er nach der Beſprechung des Galmei's (cadmia) fortfährt: Cum hac cadmia et pyrite cognationem habet mistum, quod Norici et Rheti Zuicum (ſicher ſoll dies Zincum heißen) vocant; id aurum et argentum in se continet, atque vel rubet vel albicat; reperitur etiam in Suditis montibus; sed horum metallorum expers, ex quo tormentorum, quae bombardas appellamus, globi et vasa ad coquendum apta conflantur. Dieſes mistum wird dann von ihm nochmals als cadmia naturalis bezeichnet. Es ſcheint hier von dem Zinkerz aus Kärnthen, Graubündten und Schleſien die Rede zu ſein. Sodann im Bermannus, wo von dem pyrites die Rede iſt, und den verſchiedenen Mineralien, welchen dieſer Name beigelegt wurde. Da heißt es es von einer Art: ejus magna copia Reichesteini, quod est in Silesia, unde mihi nuper allatum est, effoditur, multo etiam major Raurisi misti, quod zincum nominant, quodque specie differt a pyrite. Uebrigens ſcheint Agricola das metalliſche Zink, aber unter anderen Namen, gekannt zu haben; in den Regiſtern zum Werke de re metallica, in welchen er die gebrauchten lateiniſchen Ausdrücke durch die gangbaren deutſchen erklärt, wird cadmia metallica durch »Kobelt« gegeben, und außerdem auch noch bemerkt: »liquor candidus primo e fornace defluens, cum Goslariae excoquitur pyrites, kobelt, quem parietes fornacis exsudant, conterfe«. (Die Namen Conterfey oder Contrafait mögen davon abgeleitet ſein, weil das ſo bezeichnete Metall zur Nachbildung des Goldes dienen kann; ſie finden ſich noch in dem 18. Jahrhundert manchmal gebraucht.) Daß aus dem Galmei etwas ausgeſchmolzen werden kann, ſagt Agricola auch in ſeiner Schrift de ortu et caussis subterraneorum: Calor aliquando tam vehementer coquit quaedam (mista), ut ex fornacibus ardentibus fluxisse videantur, id quod in cadmia et pyrite conspicere licet.

Aehnlich faßte auch Johann Matthesius, ein Joachimsthaler Geiſtlicher und großer Bergwerkskundiger, den Begriff Zink auf, indem er

Kenntniß des l als eines ei- nlichen Me- talls.

in ſeinen Predigten 1562 ſagt: »Zu Freiberg hat man rothen und weißen Zink« (d. i. Zinkerz). Andere verſtanden unter Zink ein Metall, verwechſelten es aber mit anderen Halbmetallen; ſo meinte der ſächſiſche Gelehrte Georg Fabricius in ſeiner Abhandlung de metallicis rebus (welche in Conrad Geßner's Sammlung mineralogiſcher Schriften: de omni rerum fossilium genere libri aliquot, 1565 herauskam), stibium möge wohl das ſein, was die Bergleute cincum nennen, welches ſich zwar gießen, aber nicht hämmern laſſe. Löhneiß verwechſelte dagegen in ſeinem »Bericht vom Bergwerk« 1617 den Zink mit dem Wismuth.

Libavius war in Bezug auf die Kenntniß des Zinks in einer ſonderbaren Lage. Er nennt in ſeiner Schrift de judicio aquarum mineralium (1597) das Zink in der Bedeutung, wie Agricola und Matthesius: Est in mineris flavus color — — cadmiae glebosae, quam galmiam nominant, aeri cuidam, venae ferrugineae et quod dicitur zincum. Dieſes Zink ſcheint er aber nie geſehen zu haben (in dem zweiten Theile ſeiner Commentariorum Alchemiae [1606] ſpricht er gar von dem Zink als einer ſalzartigen, dem Vitriol ähnlichen Subſtanz: Chalcanthum cognatum est cum alumine; — — cognata est ei aerugo, chrysocolla, quae est quasi putrefacta aerugo, item Zinckum dictum); auch iſt ein Brief von ihm uns aufbewahrt worden, worin er ſich beklagt, daß er es nicht erhalten könne. Die Urſache hiervon war vielleicht, daß, wie Pott in ſeiner Dissertatio de zinco verſichert, der Verkauf des Zinks vom Harz gegen das Ende des 16. Jahrhunderts durch den Herzog Julius von Braunſchweig-Lüneburg verboten war, wahrſcheinlich weil dieſer mit Alchemiſten viel verhandelnde Fürſt glaubte, es ſei beſonders anwendbar zur Metallveredlung. Und doch hatte Libavius, ohne es zu wiſſen, Zink, und er kannte es genauer, als irgend einer ſeiner Zeitgenoſſen oder nächſten Nachfolger. In ſeiner Abhandlung de natura metallorum, welche zuerſt 1597 erſchien, erzählt er, in Oſtindien gebe es eine beſondere Art Zinn, welche Calaëm genannt werde. Davon ſei im vorigen Jahre nach Holland gekommen, und Freunde haben ihm Einiges davon mitgetheilt. Er beſchreibt nun ſeine äußeren Eigenſchaften ſehr genau, und vergleicht es mit den anderen Metallen. Er verſichert, es ſei kein Zink (Conterfey), wie Einige behauptet haben (quidam arbitrati sunt, esse aes album, quod contrafinum vocant, sed non est); es ſei anders auf der Schnittfläche und im Bruch. Von dem Wismuth unterſchied er es, wie ſchon oben, Seite 112, angegeben wurde

Es ſei klingend, weshalb es die Spanier Tintinazo nennen ſollen (tintinnare, klingen; iſt die Benennung nicht eher verderbt aus Tuttanego, wie früher auch das oſtindiſche Zink bezeichnet wurde?). Er beſchreibt nun noch genau die Oxydation des Zinks durch Verbrennung (vergl. unten Zinkoxyd); es bilde ſich dabei eine pompholyx, quae non differt a pompholyge illa, quam reddit cadmia argentaria aut cypria, qualisque in oricbalco faciendo consistit. Er kommt zu dem Schluſſe, nicht daß das neue Metall auch in dem gewöhnlichen Galmei enthalten ſei, ſondern ut calaëm conflatum sit ex argento et cadmia, quae arsenico et argento vivo constat; das Silber ſei es, welches ihm die metalliſchen Eigenſchaften gebe, aber wegen der arſenikaliſchen und mercurialiſchen Beimiſchungen ſei das Silber nicht leicht zu trennen. Erkenntniß Zinks als eigenthümlich falls.

Die Unſicherheit über das Verhältniß des Galmei's zum Zink, über die chemiſche Eigenthümlichkeit des letzteren Metalls, dauerte während des 17. Jahrhunderts noch fort. Glauber gab zwar in ſeiner Schrift »Teutſchlands Wohlfarth« (1657) an, der Galmei ſei eine Zinkminer, und Homberg, welcher 1695 über die Verwandlung des Kupfers in Meſſing durch Zink oder Galmei Unterſuchungen anſtellte, ſagte beſtimmt, der Galmei ſei das Erz des Zinks, aber noch Lemery hielt 1675 das Zink für identiſch mit Wismuth (vergl. Seite 111). Boyle nennt das Zink unter dieſem Namen und als Spelter; letzteres Wort heißt eigentlich Spiauter, und ſcheint indiſchen Urſprungs zu ſein, da das indiſche Zink vorzugsweiſe ſo bezeichnet wurde. — Faſt allgemein glaubte man auch noch, das aus Kupfer und Galmei bereitete Meſſing enthalte den letzteren als ſolchen, nicht ausſchließlich das in ihm enthaltene Metall. Stahl führt, an Agricola's Anſicht (Seite 115) erinnernd, das Meſſing noch in ſeinem Specimen Becherianum (1702) als Beweis dafür an, eine Erde könne ſich mit einem Metall zu einer ductilen Legirung verbinden; cadmia sub ipsa commixtione cum metallo, seu cupro, est adhuc atque manet terrea substantia. Richtiger behauptete das Gegentheil Kunkel in ſeinen »Anmerkungen von denen principiis chymicis« (1677) und in ſeinem Laboratorium (um 1700 geſchrieben, 1716 publicirt); am letzteren Orte ſagt er: »Ich habe auch vor dieſem in meinen Anmerkungen angeführt, wie der Galmei ſeinen mercurialiſchen« (metalliſchen) »Theil in das Kupfer fahren ließe, und es zu Meſſing machte. Denn du wirſt ja nimmer glauben, daß es als ein sal das Kupfer tingire; als eine terra kann es auch nicht hineingehen, maßen ſonſt das

Erkenntniß des Zinks als eines eigenthümlichen Metalls.

Kupfer ſehr ungeſchmeidig werden, auch nicht färben würde.« Darauf ſagte Stahl in ſeinen »Gedanken und Bedenken von dem Schwefel« (1718): »Daß der Galmey freilich in der trockenen erdiſchen Form, wie er aus den Goßlariſchen Oefen gebrochen wird, nicht in das Kupfer gehe, ſondern erſt eine metalliſche Geſtalt gewinnen müſſe, hätte Kunkel aus dem Goßlariſchen Meſſingmachen anmerken können, da die Töpfe, nebſt dem Kupfer und Galmey, auch viel verbrennliches Weſen vom Kohlen-Geſtiebe in ſich enthalten, auch eben deßwegen der Zink, weil er ſolche metalliſche Geſtalt hat, ſo ſchnell in das gefloſſene Kupfer eingehet«.

So war es endlich ausgeſprochen (und Stahl's Schule erkannte es an), daß der Galmei Kupfer zu Meſſing macht, indem ſich vorher aus ihm Zink bildet, und daß das Zink das Metall des Galmei's iſt. Henkel meldete in ſeiner Pyritologia 1725, er könne aus dem Galmei das Zink darſtellen, verſchwieg jedoch die näheren Umſtände dieſer Operation. In England ſcheint ſeit 1730 etwa die Darſtellung des Zinks im Großen ſtattgefunden zu haben. Aber noch G. Brandt ſagte 1735 in den Denkſchriften der Upſaler Akademie, man könne den Galmei nicht für ſich zu Zink reduciren, ſondern nur bei Gegenwart von Kupfer. Daß das erſtere doch möglich ſei, wenn man die Reduction in verſchloſſenen Gefäßen ausführe, zeigten A. v. Swab 1742 und Marggraf 1746.

Brandt rechnete 1735 das Zink zu den Halbmetallen; die Eigenthümlichkeit deſſelben wurde 1743 durch Malouin beſtätigt. Laſſone ſuchte 1772 zu beweiſen, der Phosphor müſſe ein Beſtandtheil des Zinks ſein; er ſtützte ſich dabei auf die Aehnlichkeit in den Flammen beider Körper, und zur weiteren Unterſtützung führte er auch die Phosphorescenz der Zinkblumen an (daß der Ofengalmei phosphorescire, hatte ſchon Henkel 1744 bemerkt). Auch Wenzel nahm in ſeiner Einleitung zur höheren Chemie (1773) den Phosphor als einen Beſtandtheil des Zinks an.

Daß das Zink bei erhöhter Temperatur dehnbar ſei, entdeckten 1805 die Engländer Hobſon und Sylveſter zu Sheffield.

Löslichkeit des Zinks im Alkali.

Boyle, in ſeiner Abhandlung of the mechanical causes of chemical precipitation (1675), führte bereits an, flüchtiges Laugenſalz löſe Zink auf. Laſſone machte 1775 auf daſſelbe aufmerkſam, und zeigte 1777, daß es auch ätzendes fixes Alkali thue. (Den gewöhnlichen Gehalt des Zinks an anderen Metallen überſah man damals noch.) Durch Erhitzen von Zink

blumen mit Salpeter und Auflöſen der kauſtiſchen Maſſe glaubte Respour 1668 ein Alkaheſt bereiten zu können (vergl. Theil II, Seite 243).

Daß in dem Galmei der Zinkkalk mit Kieſelerde verbunden ſei, zeigte Bergman 1779. Derſelbe behauptete damals ſchon, daß in einem engliſchen Zinkerz (Zinkſpath) Kohlenſäure mit dem Zinkkalk verbunden ſei, und beſtimmte die Menge des letzteren richtig zu 65 Procent. (Sage hatte hingegen 1770 behauptet, in dieſem Erz ſei Salzſäure enthalten.) Bergman's Wahrnehmung wurde überſehen, und unter Galmei das kieſelſaure wie das kohlenſaure Zinkoxyd begriffen, bis Jonas Smithſon 1803 dieſe beiden Mineralien wieder unterſchied. Genauere Unterſcheidung des Galmei's.

Das Zinkoxyd, welches bei dem Bearbeiten zinkhaltiger Subſtanzen ſublimirt, ſammelten bereits die Alten; wie ſchon oben bemerkt, wurde es wie der Galmei als Cadmia bezeichnet. *Γεννᾶται ἡ καδμεία ἐκ τοῦ χαλκοῦ καμινευομένου, προσιζανούσης τῆς λιγνύος τοῖς τοίχοις καὶ τῇ κορυφῇ τῶν καμίνων* (Cadmia entſteht bei dem Schmelzen des Erzes [Meſſings] in Oefen, indem der Rauch an die Wände und den oberen Theil der Oefen ſich anſetzt), ſagt Dioskorides; er fügt hinzu, auch bei dem Verbrennen des Pyrites (Kieſes) und in Silberſchmelzöfen bilde ſich Cadmia. Daſſelbe berichtet Plinius. Das feiner zertheilte Zinkoxyd (die Zinkblumen) wurde als Pompholyx unterſchieden; nach Dioskorides ſublimirt dieſe, wenn bei der Meſſingbereitung ſehr viel Cadmia angewandt wird; gefliſſentlich wurde ſie auch dargeſtellt, indem Cadmia mit Kohle zum Verbrennen in einen Feuerraum gebracht wurde, der mit einem andern Raume in Verbindung ſtand, wo ſich das gebildete Zinkoxyd abſetzte. *Πομφόλυξ ἐρίων τολύπαις ἀφομοιοῦται* (die Pompholyx gleicht Büſcheln Wolle), meint Dioskorides; auf dieſelbe Vergleichung hin heißt ſie bei den Alchemiſten des Mittelalters lana philosophica. Wegen der Aehnlichkeit des durch Verbrennung gebildeten Zinkoxyds mit Schneeflocken wird es bei den Alchemiſten auch als nix alba bezeichnet, woraus die Benennungen »weißes Nichts« und »nihilum album« entſtanden. Zinkoxyd

Ueber die Kenntniſſe der Araber und der Alchemiſten bis zum 16. Jahrhundert in Betreff des Zinkoxyds habe ich ſchon oben berichtet. Bei Libavius um 1600 heißt die Pompholyx spiritus volatilis cadmiae. In ſeiner oben angeführten Unterſuchung über das Calaëm der Indier wird zuerſt der Bereitung des Zinkoxyds durch Verbrennung des Zinks erwähnt.

Metallum in ignem illatum cum urgetur follibus, expirat initio halitus paucos; sed mox ardere incipit totum, omnique abjecta metallica natura in pompholygem seu thutiam Arabum resolvitur, quae nihil est aliud quam pars metalli mercurialis, coagulata quidem, sed non fixa. Si adjicias halonitrum, flagrat luculentius et pertinacius. Libavius beobachtete auch zuerſt die Farbenveränderung des Zinkoxyds in der Hitze; mirum est, favillam istam (das Oxyd) in igni totam esse auream, sed extra ignem plane niveam.

Zinkvitriol. Bereits im 14. Jahrhundert ſoll in Kärnthen Zinkvitriol geſotten worden ſein, aber dieſe Angabe iſt nicht wohl verbürgt. Im 15. Jahrhundert erwähnt Baſilius Valentinus des weißen Vitriols; in dem erſten Buche ſeines letzten Teſtaments ſagt er: »Man ſehe die ▽« (Waſſer) »zu Goslar an, wie einen ſchönen weißen und rothen Vitriol findet man daſelbſt«. Doch muß das Präparat wenig in Aufnahme gekommen ſein, da die Kunſt, es zu ſieden, im 16. Jahrhundert als eine neue Entdeckung auftritt. In dieſer Zeit geſchah dies am Harz zu Goslar, und zwar durch Auslaugen geröſteter Erze. Es wurde damals als weißer Vitriol (chalcanthum oder atramentum candidum nennt ihn Agricola in der Theil III, Seite 64 mitgetheilten Stelle) oder Erzalaun benannt, auch als Galizenſtein (der Urſprung dieſes Namens iſt unbekannt; auch der Eiſenvitriol wird zu jener Zeit manchmal als grüner Galizenſtein bezeichnet).

Die Beſtandtheile des weißen Vitriols blieben lange unbekannt, namentlich, mit was die Schwefelſäure (über die Erkenntniß derſelben in den Vitriolen vergl. Theil III, Seite 304 ff.) in ihm verbunden ſei. N. Lemery meint 1675 in ſeinem Cours de chymie, dieſer ſei der Vitriol, welcher am wenigſten Metalliſches enthalte: le vitriol blanc est le plus depuré de substance metallique, aber er ſagt nicht, was ſtatt deſſen darin ſei. Sein Sohn L. Lemery ſagt 1707 in einer Abhandlung über die Vitriole, der weiße ergebe dieſelben Beſtandtheile wie der grüne; St. F. Geoffroy 1713 in ihm ſei die Vitriolſäure entweder mit Galmei verbunden, oder mit einer eiſenartigen Erde, die mit Blei oder Zinn gemiſcht ſei. Cl. J. Geoffroy kam 1727 der Zuſammenſetzung des weißen Vitriols ziemlich auf die Spur. er ſuchte ihn aus Galmei und Schwefelſäure darzuſtellen, erhielt aber immer (wegen des unreinen Galmei's) ein grünes Salz, ſo daß er den Gegenſtand, ohne ihn aufklären zu können, verlaſſen mußte. Boerhave meint 1732

in ſeinen Elementis chemiae: Vitriolum album videtur parum differre a vero viridi, forte paulo majori calori originem debens, ut in factitio apparet (daß der grüne und blaue Vitriol durch Entwäſſern weiß werden, führte Viele in der Beurtheilung des weißen Vitriols irre). L. Lemery unterſuchte 1735 den weißen Vitriol abermals und unterſchied jetzt denjenigen, welcher entwäſſerter grüner Vitriol iſt, von dem eigenthümlichen weißen Vitriol; er meinte, der letztere beſtehe aus Eiſenvitriol und Alaun, und verſicherte, aus dieſen beiden Körpern eine ganz ähnliche Subſtanz dargeſtellt zu haben. (Im folgenden Jahre gab er indeß, auf einen Widerſpruch von Duhamel, zu, daß Alaun und Eiſenvitriol zuſammen aufgelöſt einzeln herauskryſtalliſiren, glaubte aber doch, der weiße Vitriol könne aus beiden Subſtanzen beſtehen, und aufgelöſt ohne Zerſetzung wieder kryſtalliſiren.) Hellot erwähnt in ſeiner Unterſuchung des Zinks (gleichfalls 1735) eines Briefes von Neumann an Geoffroy, worin der erſtere ſchreibt, die Baſis des weißen Vitriols ſei ſicher nur Zink oder Galmei; Hellot beſtätigte dieſe Behauptung, indem er aus einer Auflöſung des Zinks in Schwefelſäure weißen Vitriol darſtellte. Endlich zeigte in dieſem Jahre auch noch G. Brandt in den Denkſchriften der Upſaler Akademie, die Baſis des weißen Vitriols ſei Zink; er bewies es, indem er weißen Vitriol calcinirte und mit Kohle und Kupfer erhitzte, wobei er Meſſing erhielt, und auch, indem er Zink in Schwefelſäure löſte und kryſtalliſiren ließ. Zinkvitri

Der Blende erwähnt Baſilius Valentinus in ſeinem letzten Teſtament da, wo er von dem Bleierz ſpricht. Agricola ſagt, Blende ſei galena inanis, ein unnützes Bleierz. Die Blende ſcheint hiernach ſo benannt worden zu ſein, weil ſie den täuſcht, der aus ihr Blei gewinnen will; ſo hieß ſie auch ſpäter pseudogalena und fausse galéne. Daß ſie ein Zinkerz ſei, zeigte zuerſt Brandt 1735. — Künſtliches Schwefelzink darzuſtellen, bemühten ſich Malouin (1743) und viele Andere vergebens, ſo daß um 1780 angenommen wurde, beide Subſtanzen haben gar keine Verwandtſchaft zu einander. Daß ſich eine Verbindung darſtellen laſſe, wenn man Schwefel auf Zinkkalk in der Hitze einwirken laſſe, behauptete der deutſche Chemiker Dehne 1781; Guyton de Morveau beſtätigte es 1783, und glaubte, auch in der Blende ſei verkalktes Zink mit Schwefel vereinigt. Schwefelz

Das Chlorzink (mit Zinkoxyd verunreinigt) ſtellte zuerſt Glauber dar. In ſeinen furnis novis philosophicis (1648) lehrt er das oleum la- Chlorzin

Chlorzink. pidis calaminaris bereiten; man ſoll Galmei mit ſtarker Salzſäure digeriren und die Löſung ſtark erhitzen, ſo gehe das Phlegma davon und es bleibe »ein dickes oleum, ſo fett anzugreifen als Baumöhl, auch nicht ſonderlich corroſiviſch, denn der spiritus salis hat ſich an dem Galmei matt gefreſſen und alſo ſeine Schärfe dadurch verloren. Dieſes oleum muß vor der Luft wohl verwahrt werden, ſonſten es in wenig Tagen viel Luft an ſich zeucht, und zu Waſſer wird.« Daß die geſättigte Auflöſung des Zinks in Salzſäure bei ſtarker Hitze einen Theil ihrer Säure fahren läßt, beobachtete Wenzel 1777. Zinkbutter durch Deſtillation von Zinkblumen mit Salmiak ſtellte Hellot 1735 dar; durch Deſtillation von Zink mit Queckſilberſublimat Pott 1741. Daß Zink in dephlogiſtirter Salzſäure (Chlor) zu einer butterähnlichen Subſtanz zerfließe, beobachtete zuerſt der Leipziger Profeſſor Galliſch in ſeiner Abhandlung de acido salis ejusque dephlogisticatione (1782); daß dies bei fein vertheiltem Zink unter Feuererſcheinung geſchehe, Weſtrumb 1790.

Cadmium. Die Entdeckung des Cadmiums wurde im Frühjahre 1818 von Seiten mehrerer Chemiker gleichzeitig bekannt. Stromeyer*) hatte bereits im Herbſt 1817 zuerſt das Vorkommen dieſes Metalls beachtet, bei der Unterſuchung eines aus der chemiſchen Fabrik zu Salzgitter bezogenen kohlenſauren Zinkoxyds, welches er in mehreren Hildesheimiſchen Apotheken antraf; das aus dieſem dargeſtellte Zinkoxyd zeigte, ohne Eiſen zu enthalten, einen Stich in's Gelbliche, und Stromeyer erkannte daß dies von der Beimiſchung des Oxyds eines neuen Metalls herrühre, das er auch, aber nur in kleiner Menge, in mehreren anderen Sorten Zinkoxyd und in metalliſchem Zink auffand. Stromeyer war mit der Unterſuchung deſſelben beſchäftigt, als auch Hermann zu Schönebeck das neue Metall entdeckte. Dieſer hatte Zinkoxyd, welches in Schleſien als Nebenproduct gewonnen

*) Friedrich Stromeyer war 1778 zu Göttingen geboren. Er wandte ſeine Studien anfangs der Botanik, ſpäter der Scheidekunſt zu, in welcher er ſich hauptſächlich unter Vauquelin ausbildete, und ſtarb als Profeſſor der Chemie zu Göttingen 1835. Von ihm erſchienen: »Tabellariſche Ueberſicht der chemiſchen einfachen und zuſammengeſetzten Stoffe« (1806); »Grundriß der theoretiſchen Chemie« (2 Thle. 1808); »Unterſuchungen über die Miſchung der Mineralkörper« (1821).

wurde, zur arzneilichen Verwendung in Handel gebracht; in Magdeburg wurde dieses als arsenikhaltig (weil seine Auflösung mit Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag gab) confiscirt. Hermann fand darin keine Spur Arsenik, wohl aber ein neues Metall; er wandte sich an Stromeyer um Prüfung seiner Versuche, und gab von seiner Entdeckung im Mai 1818 öffentliche Nachricht. Gleichzeitig kündigten auch Meißner in Halle und Karsten in Berlin an, daß sie ein neues Metall (ersterer aus Präparaten, die man aus dem Hermann'schen Zinkoxyd dargestellt hatte, letzterer aus schlesischen Zinkerzen) erhalten hätten. Karsten schlug für das neue Metall den Namen Melinum vor (melinus, quittenartig; um an die quittengelbe Farbe des Niederschlages mit Schwefelwasserstoff zu erinnern), Gilbert die Bezeichnung Junonium; John und Staberoh in Berlin nannten es Klaprothium. Auch Stromeyer machte seine Entdeckung jetzt bekannt, und bezeichnete das neue Metall als Cadmium (weil es sich hauptsächlich in der cadmia fornacum, dem Ofenbruch, vorfindet); schon im September 1818 veröffentlichte er die vollständige chemische Untersuchung dieses Körpers.

Cadmium.

Zinn. Erkenntniß des Zinns als ein genthümlichen Metalls.

Die Geschichte des Zinns unterliegt in den älteren Zeiten großer Unsicherheit; mit vieler Zuversicht behauptete man lange, dieses Metall sei schon den Hebräern (die seiner unter dem Wortlaut Bedil erwähnen sollen), den Griechen in frühester Zeit (als κασσίτερος) und den Römern (als plumbum candidum oder als stannum) bekannt gewesen; aber genauere Nachforschungen zeigten, daß mehreren dieser Worte erst viel später die Bedeutung Zinn beigelegt wurde, und gewiß ist jetzt, daß auf die Kenntniß des Zinns in älterer Zeit nicht unbedingt aus dem Vorkommen der eben angeführten Bezeichnungen geschlossen werden darf.

Daß unter dem Bedil der Hebräer Zinn gemeint sei, läßt sich aus keiner der Stellen schließen, welche die Sprachforscher in Betreff dieses Wortes zusammengestellt haben; im Gegentheil wird daraus ersichtlich, daß Bedil wahrscheinlich auch Blei bedeutet habe, da es z. B. auch um das Senkel der Bauleute, das Bleiloth, zu bezeichnen gebraucht wird. Die Ansicht, daß unter dem Bedil der Hebräer Zinn zu verstehen sei, wurde dadurch veranlaßt, daß die älteste griechische Uebersetzung des alten Testaments (in dem 3. Jahrhundert vor Chr.) jenes Wort meist durch κασσίτερος wiedergiebt,

Kenntniß des s als eines einheimischen Metalls.

welches man ſpäter wiederum mit Zinn überſetzte; was κασσίτερος damals bedeutete, iſt indeß ungewiß, und zudem iſt in jener Ueberſetzung für Bedi in einzelnen Fällen auch μόλιβος (Blei) geſetzt. Es läßt ſich ſomit nicht erweiſen, daß die Iſraeliten das Zinn kannten, und wenn es der Fall war, ſo wurde es von dem Blei nicht ſo genau unterſchieden, daß beide Metalle ſtets mit verſchiedenen Namen bezeichnet worden wären.

Als ebenſo ungewiß ſtellt ſich bei näherer Unterſuchung heraus, ob unter den Waaren, welche die Phönicier aus entfernteren Gegenden zu den öſtlich wohnenden Völkern gebracht haben ſollen, Zinn geweſen ſei, wie man dies längere Zeit darauf hin behauptete, daß κασσίτερος der Griechen unbedenklich für unſer Zinn gehalten wurde. Herodot im 5. Jahrhundert vor Chr. ſagt, κασσίτερος komme von den Caſſiteriden, Inſeln, deren Lage er nicht kannte, die aber ſpäter allgemein als britanniſche Inſeln betrachtet wurden. Unentſchieden iſt es, ob dieſen Inſeln dieſer Name von dem Metall, das ſich dort findet, beigelegt wurde, oder ob das Metall den Namen von dem Orte ſeines Vorkommens erhalten habe; ebenſo unentſchieden, der Sprache welches Volkes das Wort κασσίτερος eigentlich entſtamme. Bei den Griechen findet es ſich ſchon zu Homer's Zeit gebraucht, aber was dieſer von der ſo bezeichneten Subſtanz angiebt, läßt nicht entſcheiden, ob unſer heutiges Zinn damit gemeint ſei; es ſpricht ſogar mehr gegen dieſe letztere Anſicht als für ſie. Mit jenem Metall waren die Beinſchienen, Harniſche und Schilde der Kämpfer verziert. Ungewiß bleibt es für lange Zeit, was κασσίτερος eigentlich geweſen ſei; eine zinnhaltige Legirung ſcheint indeß Ariſtoteles im 4. Jahrhundert vor Chr. darunter zu verſtehen, wo er in ſeiner Schrift de mirabilibus auscultationibus ſagt, Celtiſcher κασσίτερος ſolle leichter ſchmelzen als Blei, ſogar ſchon im Waſſer, auch färbe es ab.

Beſtimmter läßt ſich behaupten, daß in dem 1. Jahrhundert unſrer Zeitrechnung unter κασσίτερος unſer heutiges Zinn gemeint geweſen ſei, wenigſtens war dieſes ſicher das plumbum candidum oder album der Römer, und Plinius ſagt ausdrücklich, plumbum candidum und cassiteros ſeien einerlei. Daß übrigens die Römer Blei und Zinn als plumbum nigrum und plumbum candidum oder album bezeichneten, deutet gleichfalls darauf hin, daß beide Metalle lange für nicht weſentlich verſchieden gehalten wurden, wie denn auch noch Plinius in ihnen eher zwei Arten Eines Metalls, als zwei verſchiedene Metalle geſehen zu haben ſcheint. (Sequitur

natura plumbi. Cujus duo genera, nigrum atque candidum, sagt er.) Plinius giebt an, das Zinn (plumbum candidum) sei theurer als das Blei; man sage, es werde aus den Cassiteriden im atlantischen Ocean geholt, gewiß aber sei es, daß es in Portugal und dem spanischen Gallicien vorkomme. Dieses unterscheide sich dadurch vom Blei, daß in dem ersteren kein Silber enthalten sei. Man erkenne das Zinn daran*), daß es geschmolzen auf Papier gegossen dieses wohl durch sein Gewicht, aber nicht durch seine Hitze zerreiße (nicht verbrenne; plumbi albi experimentum charta est, ut liquefactum pondere videatur, non calore, rupisse); es sei nicht so biegsam als das Blei (plumbi albi natura plus aridi habet, contraque, nigri tota humida est, sagt Plinius, die Biegsamkeit von Zinn und Blei mit der von dürren und feuchten Substanzen, Holz z. B., vergleichend). Endlich diene das Zinn noch zum Löthen des Bleies und zum Verzinnen (vergl. unten).

Erkenntniß Zinns als ein genthümlichen falls

Bei Plinius kommt auch die Bezeichnung stannum vor, welche später allgemein für Zinn gebraucht wurde und aus welcher für mehrere Sprachen die Benennung dieses Metalls gebildet wurde. Bei Plinius selbst ist aber stannum nicht Zinn, sondern es scheint zur Bezeichnung verschiedenartiger Metalllegirungen gebraucht worden zu sein. Plinius erwähnt desselben, wo er von der Bereitung des Bleies (aus reinen oder silberhaltigen Erzen) spricht. Plumbi nigri origo duplex est: aut enim sua provenit vena, nec quidquam aliud ex se parit; aut cum argento nascitur, mixtisque venis conflatur. Ejus qui primus fluit in fornacibus liquor, stannum appellatur; qui secundus, argentum; quod remansit in fornacibus, galena, quae est tertia portio additae venae. Haec rursus conflata, dat nigrum plumbum deductis partibus duabus. Hiernach war offenbar das stannum eine Bleilegirung, so viel Unsicheres auch sonst diese Stelle bietet, von der nicht einmal ausgemacht ist, ob Plinius von den

*) Hinsichtlich der Angabe dieses Kennzeichens, der Schmelzbarkeit des Zinns bei niedrigerer Temperatur, scheint sich Plinius zu widersprechen, sofern er kurz vorher sagt: Plumbum album nulli rei sine mixtura utile est. Neque argentum ex eo plumbatur, quoniam prius liquescit argentum. Man glaubte hierin die Angabe zu sehen, Silber schmelze leichter als Zinn. Könnte des Plinius Ausspruch nicht den Sinn haben, man wende das Zinn nicht zum Löthen des Silbers an, weil dieses (die entstehende Silberlegirung) dadurch zu leichtflüssig werde (so daß schon bei dem Löthen ein Theil des zu Löthenden in Fluß geräth, was nicht beabsichtigt ist)?

Kenntniß des als eines eigenthümlichen Metalls.

verſchiedenen Producten, die in drei Perioden Eines Schmelzproceſſes ſich bilden, redet, oder von drei verſchiedenen Schmelzproceſſen (Ausſchmelzen ſilberhaltigen Bleies, Abtreiben des Bleies, Reduciren der Glätte). Auch entſtehe stannum durch Zuſammenſchmelzen gleicher Theile Blei und Zinn (fit et alio modo, mixtis albi plumbi nigrique paribus libris). Durch Zuſatz von einer weißen Metalllegirung werde das stannum zu Zinn verfälſcht (nunc adulteratur stannum addita aeris candidi tertia portione in plumbum album). Manches stannum mag indeß einen größeren Gehalt an Zinn gehabt haben, ſofern es wie das plumbum album zum Ueberziehen kupferner Gefäße und auch mit Kupfer gemiſcht zur Darſtellung eines Spiegelmetalls angewandt wurde (optima specula apud majores fuerant Brundusina [von Brindiſi in Calabrien], stanno et aere mixtis). Nachweisbar wird stannum für Zinn erſt ſeit dem 4. Jahrhundert nach Chr. gebraucht, von welcher Zeit an bei einzelnen lateiniſchen Schriftſtellern das griechiſche κασσίτερος durch stannum wiedergegeben iſt.

Geber kannte das Zinn gut, er erwähnt mehrerer ſeiner auszeichnenden Eigenſchaften, ſo namentlich ſeines Geſchreies (des Geräuſches bei dem Biegen). In ſeiner Summa perfectionis magisterii ſagt er: Jupiter est corpus metallicum album, non pure lividum, et sonans parum, stridorem, mollitiem, liquefactionis sine ignitione velocitatem possidens; cineritium et cementum (die Cupellation und das Erhitzen mit verkalkenden Subſtanzen) non exspectans; sub malleo extendibile. — — Vitium tamen est ei quia omne corpus frangit (ſpröde Legirungen giebt) praeter Saturnum et purissimum solem. Von dieſer Eigenſchaft heißt das Zinn bei den abendländiſchen Alchemiſten auch manchmal diabolus metallorum, gewöhnlicher jedoch Jupiter.

Verzinnen.

Zu Plinius' Zeiten war das Verzinnen kupferner Gefäße bereits bekannt Plumbum album incoquitur aereis operibus Galliarum invento, ita ut vix discerni possit ab argento, eaque incoctilia vocant. Auch das stannum wurde hierzu angewandt. Stannum illitum aeneis vasis, saporem gratiorem facit, et compescit aeruginis virus; mirumque, pondus non auget (man weiß, daß bei dem Verzinnen der Gefäße ihr Gewicht nur ſehr wenig zunimmt). Plinius ſpricht nicht von der Verzinnung des Eiſens. Noch Agricola nennt dieſe nicht, da wo er in ſeiner Schrift de natura fossilium von den Mitteln ſpricht, Eiſen gegen Roſt zu ſchützen, aber in derſelben Schrift erwähnt er ſpäter dieſer Kunſt. Aes aut orichalcum aut

ferrum incoquendum argento aut stanno, aut stanno argentario aut plumbo candido, prius illinitur aceto, in quo sal ammoniacus facticius fuerit resolutus; mox in argentum liquidum aut in aliud ex metallis jam commemoratis imponitur. In quo si brevi tempore remanserit, eo obduci solet. — — Fabri ferrarii ad liquidum plumbum candidum addentes sevum, opera ex ferro incoquunt, eo prius tantummodo polita. Verzinnung

Doch ſcheint die Verzinnung des Eiſens damals wenig allgemein geweſen zu ſein, denn man findet gewöhnlich angegeben, ſie ſei um 1620 in Böhmen entdeckt worden; erſt hundert Jahre ſpäter kam ſie in England in Ausführung. Auch in Frankreich wurden zu jener Zeit Verſuche gemacht, dieſen Gewerbszweig einzuführen, und ſeit 1726 einzelne Fabriken errichtet.

So früh auch bekannt war, daß ſich das Zinn leicht verkalken läßt, ſo ſpät erſt wurden die verſchiedenen Oxydationsſtufen dieſes Metalls genauer unterſchieden. B. Pelletier zeigte zuerſt 1792, daß ſich das Zinn in zwei Verhältniſſen mit Sauerſtoff vereinigen und ſo zwei Reihen von Salzen bilden kann. Prouſt führte Pelletier's Unterſuchungen weiter aus. Doch herrſchte immer noch einige Ungewißheit über die wahre Zahl der Verbindungen des Zinns mit Sauerſtoff; ſo hielten einige Chemiker im Anfange dieſes Jahrhunderts die gewöhnliche Zinnaſche für ein eigenthümliches Oxyd, das weniger Sauerſtoff enthalte, als das jetzt ſogenannte Zinnoxydul. Berzelius unterſchied 1812 drei Oxyde des Zinns; das in der Auflöſung des Metalls durch Salzſäure enthaltene, dasjenige, welches aus dem wäſſerigen Zinnchlorid durch Alkalien niedergeſchlagen werden kann, und das durch die Einwirkung von Salpeterſäure auf Zinn entſtehende. Er glaubte, das zweite enthalte auf dieſelbe Menge Zinn anderthalb, das dritte doppelt ſo viel Sauerſtoff als das erſtere. Dieſe Annahme, das aus Zinnchlorid gefällte Oxyd und das mittelſt Zinn und Salpeterſäure dargeſtellte ſeien im Sauerſtoffgehalt verſchieden, gründete ſich hauptſächlich auf ihr verſchiedenes chemiſches Verhalten. J. Davy zeigte jedoch in demſelben Jahre, daß der Chlorgehalt in dem Zinnchlorür und dem Zinnchlorid ſich verhalte, wie der Sauerſtoffgehalt in dem Zinnoxydul und dem mit Salpeterſäure bereiteten Zinnoxyd, woraus zu ſchließen war, das in dem wäſſerigen Zinnchlorid anzunehmende Zinnoxyd habe denſelben Sauerſtoffgehalt, wie das mit Salpeterſäure bereitete. Auch Gay-Luſſac äußerte 1816 die Vermuthung, das aus wäſſerigem Zinnchlorid durch Alkali ausgeſchiedne Zinnoxyd ſei Oxyde des

dieſelbe Oxydationsſtufe, wie das unlösliche mit Salpeterſäure dargeſtellte Zinnoxyd, und Berzelius ſelbſt beſtätigte dies 1817. — Die frühere Annahme eines Zinnoxyds, worin auf dieſelbe Menge Metall anderthalbmal ſo viel Sauerſtoff enthalten ſei, als in dem Oxydul, war ſomit widerlegt; daß die erſtere Verbindung doch exiſtirt und wie ſie dargeſtellt wird, zeigte Fuchs 1832.

Schwefelzinn. Von der Verbindung des Schwefels mit geſchmolzenem Zinn ſpricht Kunkel in ſeinem Laboratorium chymicum; ſie war indeß ſchon viel früher bekannt. Kunkel erwähnt auch bei Gelegenheit dieſer Verbindung der Sublimation derſelben, und nennt Salmiak als einen hierfür nothwendigen Zuſatz; doch drückt er ſich ſo unbeſtimmt aus, daß ich nicht weiß, ob ihm darauf hin die Kenntniß des Zinnſulfids zugeſchrieben werden darf; ebenſowenig weiß ich, ob er ſonſt wo ſich ſo deutlich äußert, daß man ihn, wie dies mehrfach geſchieht, als den Entdecker dieſer Verbindung anſehen kann. Ueber die Entdeckung des Muſivgoldes ſind mir überhaupt keine genaueren Angaben bekannt. In dem 18. Jahrhundert wurde es als Malerfarbe gebraucht, und unächtes Malergold, Judengold, aurum mosaicum oder musivum, Muſivgold u. ſ. w. genannt; damals auch ſtellte man es ſchon durch Erhitzen von Zinnamalgam mit Schwefel und Salmiak dar, und nach dieſer Zubereitung hielt man es für queckſilberhaltig und gebrauchte es als antiſyphilitiſches Mittel. Vollſtändigere Verſuche über ſeine Zubereitung ſtellte zuerſt der Engländer Peter Woulf 1771 an, der zugleich die Abweſenheit des Queckſilbers in dieſer Verbindung darthat. B. Pelletier hielt 1792 Schwefel mit höchſt oxydirtem Zinn, Prouſt 1805 Schwefel und Zinn mit ſehr wenig Sauerſtoff verbunden für die Beſtandtheile des Muſivgoldes. J. Davy und Berzelius bewieſen 1812 die Abweſenheit des Sauerſtoffs in dieſer Verbindung.

Chlorzinn. Libavius erwähnt in ſeiner Praxis alchymiae (1605) und in ſeinem Syntagma selectorum arcanorum (1611) der rauchenden Flüſſigkeit, welche man durch Deſtillation des Zinns (oder Zinnamalgams) mit Queckſilberſublimat erhält. Dieſe Flüſſigkeit heißt bei ihm liquor oder spiritus argenti vivi sublimati, ſpäter gewöhnlich spiritus fumans Libavii oder auch manchmal fumigatorium perpetuum joviale. Daß ſie mit wenig Waſſer zu einer kryſtalliniſchen Maſſe erſtarre, bemerkte Demachy 1770. Wäſſeriges

Zinnchlorid, durch Auflöſen von Zinn in Königswaſſer, iſt ſeit ungefähr 630 bekannter, wo Drebbel ſeine Nutzbarkeit für die Färberei entdeckte. — Die Löſung des Zinns in reiner Salzſäure wurde lange mit der in Salpeterſalzſäure verwechſelt; B. Pelletier unterſchied ſie zuerſt 1792. — Aus der erſteren Löſung ſtellte den Zinnbaum zuerſt Ilſemann 1786 durch Präcipitation mit Zink dar.

Salpeterſaures Zinn.

Boyle bemerkte in ſeinen Reflections upon the hypothesis of alcali and acidum (1675), daß die Salpeterſäure das Zinn mehr zerfrißt als auflöſt; in ſeinen Experiments and considerations touching colours (1663) hatte er dagegen ſchon angegeben, daß die Auflöſung des Zinns in (verdünntem) Scheidewaſſer leicht gallertartig werde. Auch Kunkel beſchäftigte ſich viel damit, die Auflöſung des Zinns in Salpeterſäure zuwege zu bringen, und giebt in ſeinem Laboratorium chymicum an, man müſſe das Zinn nur in kleiner Menge in die verdünnte Säure eintragen, um alle Erhitzung zu vermeiden; in der Wärme ſchlage ſich weißer Zinnkalk nieder.

Blei.

Daß den Iſraeliten das Blei bekannt geweſen ſei, wird daraus geſchloſſen, daß das Metall, welches in den Büchern des alten Teſtaments unter dem Wortlaut Oferet Erwähnung findet, in der älteſten griechiſchen Ueberſetzung bereits durch μόλιβος wiedergegeben wurde, welches letztere Wort bei den Griechen ohne Zweifel unſer jetziges Blei bedeutete. Oben (Seite 125 f.) wurde indeß ſchon bemerkt, daß zu den Zeiten der Iſraeliten, wenn Blei und Zinn damals ſchon bekannt waren, dieſe Metalle doch noch oft verwechſelt worden zu ſein ſcheinen. Genauere Nachrichten darüber findet man erſt bei Plinius, bei welchem das Blei als plumbum nigrum unterſchieden wird (vergl. Seite 126 f.); was er über das Ausſchmelzen ſilberhaltigen Bleierzes ſagt, habe ich ſchon Seite 127 angeführt. Die Römer verfertigten aus dem Blei Röhren zu Waſſerleitungen, und Plinius giebt an, das Blei könne nicht ohne Zinn, ſo wenig wie das Zinn ohne Blei, gelöthet werden; er bemerkt außerdem noch ausdrücklich, zum Löthen der Bleiröhren wende man eine Legirung von zwei Theilen Blei auf Ein Theil Zinn an.

Bleioxyd

Das Bleioxyd war gleichfalls den Alten bekannt, aber es wurde von anderen Bleiverbindungen nicht gehörig unterſchieden. Molybdaena und

Bleioxyd. galena ſcheinen bald Bleiglanz, bald verkalktes Blei zu bedeuten. Dioskorides ſagt, gebranntes Blei werde dargeſtellt, indem man dünne Bleiſtreifen mit Schwefel erhitze und beſtändig umrühre, bis das Blei zu Aſche verbrannt ſei; er warnt vor dem ſchädlichen Dunſt, der hierbei aufſteige. Aber er giebt auch an, daß Andere bei dieſer Darſtellung ſtatt des Schwefels Bleiweiß zuſetzen, und daß noch Andere das Blei ohne Zuſatz bei ſtärkerem Feuer unter ſtetigem Umrühren erhitzen, was aber eine ſchwierigere Darſtellungsweiſe ſei, da das Product dann leicht die Farbe der Bleiglätte annehme. Außer dem, was bei Dioskorides μόλυβδος κεκαυμένος (gebranntes Blei, bei Plinius plumbum ustum) heißt, wird noch eine ähnliche Subſtanz als σκωρία μολύβδου (Bleiſchlacke, scoria plumbi) unterſchieden, welche gelblich von Farbe und glaſig ſei; eine andere als μολύβδαινα (Bleiglätte, galena), welche der Silberglätte gleiche, gelb und glänzend ſei, in den Oefen, wo Silber bereitet werde, entſtehe, und zur Bereitung von Pflaſtern diene; eine andere als σκωρία ἀργύρου (Silberſchlacke, scoria argenti bei Plinius, welcher ſagt, ſie ſei der molybdaena ähnlich); endlich noch eine als λιθάργυρος (Silberglätte), welche aus Blei oder Silber gebrannt werde. So betrachtete man die verſchiedenen Abarten einer und derſelben Subſtanz als ganz verſchiedene Körper. — Dioskorides und Plinius geben noch an, die Molybdäna komme auch natürlich vor; der Letztere ſagt, zum Unterſchied werde die in Silberöfen durch Brennen erzeugte molybdaena metallica genannt *).

Mennige. Das rothe Bleioxyd wurde ſchon zu Plinius' Zeit dargeſtellt; doch war es nach dieſem nur Wenigen bekannt. Minium bedeutet bei ihm ſowohl Zinnober als auch Mennige, und die Nachrichten über beide Subſtan-

---

Bleiglas. *) In mehreren Arten antiken Glaſes hat man ziemliche Quantitäten Bleioxyd gefunden, was es wahrſcheinlich macht, daß die Anwendung des Bleioxyds zur Glasbereitung den Alten bekannt geweſen ſei. Den Glasflüſſen, welche Edelſteine nachahmen ſollen, Bleioxyd zuzuſetzen, ſchrieb Porta in ſeiner Magia naturalis (1567) vor.

Bleiglaſur. Geber ſagt in ſeiner Schrift de investigatione magisterii, man ſolle Kochſalzlöſung in vase terreo plumbato, et non in metallo, abdampfen: iſt hier die Rede von einem mit Bleiglaſur verſehenen irdenen Geſchirre? Mit Beſtimmtheit wird der Bleiglaſur vom 13. Jahrhundert an erwähnt; Albertus Magnus ſpricht in ſeiner Schrift de Alchymia von der Glaſur mit Mennige, Petrus Bonus von Ferrara, der in der erſten Hälfte des 14. Jahrhunderts lebte, in ſeiner Margarita pretiosa von der Anwendung einer Miſchung von Zinn und Blei zu demſelben Zwecke.

zen ſind unſicher, da vielfache Verwechſelungen zwiſchen ihnen ſtattfanden (vergl. auch die Geſchichte des Zinnobers). Plinius ſagt, außer dem minium, welches argentum vivum gebe, exiſtire noch ein anderes, das aus (bleihaltigen) Silber- oder Bleierzen erhalten werde; dieſe, in Oefen geröthet, gebrannt und gemahlen, geben ein secundarium minium, perquam paucis notum. An einer andern Stelle ſagt er, Sandarach (rothes Schwefelarſenik) werde nachgemacht aus gebranntem Bleiweiß, ex cerussa in fornace cocta, und anderswo auch ausdrücklich, das Bleiweiß werde durch Feuer roth; cerussa, si coquatur, rufescit. (Auch Dioskorides ſagt, man brenne das Bleiweiß, bis es roth wie Sandarach werde.) Später bedeutet minium, welches alſo zuerſt zur Bezeichnung des Zinnobers gebraucht wurde, immer die Verfälſchung des Zinnobers oder das rothe Bleioxyd. Unter dieſem Namen wird das letztere in den lateiniſchen Ueberſetzungen von Geber's Schriften angeführt (z. B. in der Summa perfectionis magisterii: plumbum aduritur et fit minium); ebenſo heißt es bei Albertus Magnus und allen Folgenden. Mennig

Scheele wußte bereits, daß die Mennige durch wäſſeriges Chlor dunkel gefärbt wird; eine gleiche Wirkung beobachtete ſchon Prieſtley von der Salpeterſäure. Prouſt und Vauquelin gaben über die Bildung des braunen Bleioxyds nähere Auskunft. Braunes Bl

Daß eine Miſchung aus Blei und Zinn ſich beſonders leicht und mit Aufſchwellen verkalkt und dabei eine Art Verbrennung zeigt, hebt Stahl in ſeiner Schrift von dem sulphure (1718) hervor; er erwähnt auch, daß Glauber hieraus den Schluß gezogen habe, in dem Blei ſtecke ein Salpeter, der mit dem Schwefel des Zinns ſich entzünde.

Das natürlich vorkommende Schwefelblei ſcheint, wie ſchon oben bemerkt, den Alten bereits bekannt geweſen zu ſein. Doch dauerte es lange, bis ſeine Zuſammenſetzung richtig eingeſehen wurde, ſo daß noch Kunkel den Schwefelgehalt deſſelben leugnete. Daß das Eiſen bei dem Erhitzen mit Schwefelblei aus dieſem das Metall abſcheidet, wußte Boyle und empfahl dieſe Methode in ſeinem Previous hydrostatical way of estimating ores zur Bereitung des Bleies im Großen. — In der Bildung des Schwefelbleies aus bleihaltigen Flüſſigkeiten mit gewiſſen ſchwefelhaltigen Subſtanzen lernte man eine Reaction auf das erſtere Metall kennen, und da die Auffindung des Bleies eine der erſten Beſtrebungen der analytiſchen Chemie auf Schwefelb

Nachweiſung Bleies.

Schwefelblei. naſſem Wege war und hauptſächlich die fortgeſetzte Unterſuchung dieſes Gegenſtandes zur Anwendung des Schwefelwaſſerſtoffs in der Analyſe führte, ſo mögen einige genauere Angaben über dieſe Reaction hier beigebracht werden.

Anlaß zu der Aufſuchung von Mitteln, durch welche man Blei in Flüſſigkeiten nachweiſen könne, gab hauptſächlich die Verfälſchung des Weins mit jenem Metall. — Schon bei den Römern, wo man bereits eingekochten Moſt anwandte, um ſchlechtere Weine zu verbeſſern, empfahlen die Schriftſteller über Landwirthſchaft, das Einkochen in bleiernen Gefäßen vorzunehmen. Ungewiß iſt, ob man damals ſchon an dem Blei die Eigenſchaft, dem Weine die Säure zu benehmen, erkannt habe; Plinius ſpricht von der Anwendung des Bleies bei ſaurem Weine, die aber nicht geſchah, um dieſe Eigenſchaft aufzuheben, ſondern um ihr Daſein gewiſſer zu erkennen; die Probe, ob ein Wein ſauer werden wolle, war damals die, daß man einen Bleiſtreifen hineinlegte und zuſah, ob dieſer ſeine Farbe verändere (angegriffen werde). Später wird die Verſüßung des Weins durch Blei erſt wieder durch Andreas Jeſſner angegeben, welcher in ſeiner »Kunſtkammer« (1595) ſagt, der Wein bleibe ſüß, wenn man drei bis vier Pfunde Blei in das Faß lege. Die Verfälſchung des Weins mit Bleiglätte iſt neuern Urſprungs; der Tübinger Profeſſor Johann Zeller berichtet in ſeiner Dissertatio de docimasia vini lithargyrio mangonisati (1707), dieſer Betrug ſei in Frankreich aufgekommen. In dieſem Lande wurde demſelben in der That ſchon 1696 durch eine Verordnung zu wehren geſucht; zu derſelben Zeit kommt dieſe Weinverfälſchung auch in Deutſchland, namentlich in Würtemberg, vor.

In den Ephemeriden der deutſchen Naturforſcher von 1696 werden mehrere Unterſuchungen von Wein, der mit Bleiglätte verfälſcht war, angeführt. Eberhard Göckel, Arzt zu Ulm, glaubte dieſen Zuſatz dadurch nachweiſen zu können, daß er den verdächtigen Wein mit Schwefelſäure miſchte und zuſah, ob er ſich trübte; der Freiburgiſche Profeſſor Johann Jacob Franz Vicarius prüfte auf dieſelbe Art, wandte aber ſtatt der Schwefelſäure fixes oder flüchtiges Alkali an. 1707 empfahl Zeller in der eben erwähnten Schrift als ein ſichereres Reagens auf Blei den Extract von Auripigment mit Kalkwaſſer (die Wirkung dieſer Flüſſigkeit auf Bleiſolution war ſchon früher bekannt; der franzöſiſche Arzt Peter Borel von Caſtres beſchrieb bereits in ſeinen Historiis et observationibus medico-physicis 1653 die Bereitung der Auflöſung von Auripigment und

Kalk, welche er von einem Apotheker zu Montpellier, Broſſan, gelernt hatte; dieſe Auflöſung heißt bei Borel aqua magneticae longinquo agens, weil ſie mit Bleieſſig gemachte Schriftzüge, ſelbſt durch viele Blätter Papier oder ein Brett hindurch, durch ihren Dunſt ſchwärze und ſichtbar mache). Schwefelb
Zeller ſchrieb vor, eine Unze Auripigment und zwei Unzen gebrannten Kalk gepulvert mit ſo viel Waſſer eine Viertelſtunde lang zu kochen, daß man nachher zwei Unzen klare Flüſſigkeit abgießen könne; dieſe bildete die ſogenannte Würtemberger Weinprobe *), nach deren Anzeige man unbedenklich bei gerichtlichen Unterſuchungen verfuhr, bis 1779 Delius in Erlangen zeigte, daß bei ihrer Anwendung auch ein ſchwarzer Niederſchlag erfolgen kann, wenn kein Blei zugegen iſt. Fourcroy und Hahnemann ſchlugen 1787 gleichzeitig die Anwendung des mit Schwefelwaſſerſtoff geſättigten Waſſers zur Auffindung des Bleies vor; Fourcroy empfahl das reine Schwefelwaſſerſtoffwaſſer, Hahnemann das angeſäuerte, weil es nur das Blei, nicht das etwa im Wein enthaltene Eiſen, mit dunkler Farbe niederſchlage; zuerſt ſchrieb er vor, die Probefluſſigkeit aus Kalkſchwefelleber mit Waſſer, Weinſtein und etwas Salzſäure, 1795, ſie aus Kalkſchwefelleber und Weinſäure zu bereiten; die ſo dargeſtellten Präparate wurden als Hahnemann'ſche Weinproben bezeichnet.

Das kohlenſaure Bleioxyd war den Alten bekannt. Schon im 4. Jahrhundert vor Chr. beſchreibt Theophraſt in ſeiner Schrift περὶ λίθων (über Steine) die Zubereitung des Bleiweißes; man ſetze Blei der Einwirkung von Eſſig aus, und kratze nach einiger Zeit die entſtehende Subſtanz ab. Das Abgeſchabte reibe und behandle man mit Waſſer; das zuletzt ſich abſetzende ſei ψιμύθιον. Dioskorides, Plinius und Vitruv berichten über dieſelbe Darſtellungsweiſe, die Erſteren erwähnen aber außerdem noch einer andern, wonach psimmythium oder cerussa auch ſo entſtehe, daß man die Auflöſung von Blei in Eſſig zur Trockne bringe. Es wurde ſonach eſſigſaures Blei mit dem Bleiweiß verwechſelt, ebenſo wie auch das gebrannte Bleiweiß von dem ungebrannten nicht genau unterſchieden worden zu ſein ſcheint. — Bleiweiß wird bei Geber erwähnt, der in ſeiner Summa perfectionis magisterii ſagt: plumbum ponendo super vaporem aceti fit Bleiweiß

*) Zeller ſelbſt und nach ihm wieder Demachy 1770 machten darauf aufmerkſam, daß auch andere Arten Schwefelleber dieſelben Dienſte thun, wie die aus Auripigment und Kalk bereitete.

Bleiweiß. cerussa; aber in ſeiner Schrift de investigatione magisterii glaubt er es zu reinigen, indem er es in eſſigſaures Salz verwandelt (vergl. bei eſſigſaurem Bleioxyd).

Allen Späteren iſt das Bleiweiß gleichfalls bekannt; Baſilius Valentinus rieth aber ſchon, zu chemiſchen Arbeiten ſelbſt bereitetes anzuwenden, weil das käufliche verfälſcht ſein könne. Wie ſchon Theophraſtos das Bleiweiß neben den Grünſpan geſtellt hatte, ſo galten dieſe beiden Körper bis gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts für ähnliche Verbindungen. Wie Geber glaubte, das Bleiweiß werde durch Auflöſen in Eſſig und Abdampfen nicht verändert, ſondern nur gereinigt, meinte auch Libavius in ſeiner Alchymia (1595): Scobs Saturni solvitur acri aceto in lacteum liquorem, qui abstracta humiditate relinquit cerussam. N. Lemery behauptete in ſeinem Cours de chymie (1675), das Bleiweiß eigne ſich am beſten unter allen Bleipräparaten zur Auflöſung in Eſſigſäure, weil es ſelbſt ſchon ſolche Säure enthalte (à cause du vinaigre dont la ceruse est déja empreinte). Noch Macquer ſcheint 1778 geneigt, das Bleiweiß für eine Verbindung von Eſſigſäure mit Blei anzuſehen. Doch hatte Bergman ſchon 1774 in ſeiner Abhandlung de acido aëreo gezeigt, das Bleiweiß ſei nur kohlenſaures Bleioxyd (calx plumbi aërata).

Chlorblei. Die älteſte auf das Chlorblei Bezug habende Beobachtung iſt wohl die, welche Dioskorides anführt, daß λιθάργυρος (Silberglätte) mit Steinſalz und warmem Waſſer weiß werde. Nach der Entdeckung und Benennung des Hornſilbers wurde das analoge Chlorblei als Hornblei, plumbum corneum, benannt. Hornblei, aus der Löſung des Bleies in Schwefelwaſſer durch Salzwaſſer gefällt, anſtatt Bleiweiß als Farbe anzuwenden, empfahl Glauber in ſeiner Explicatio miraculi mundi 1656. — Die gelbe Farbe, welche aus Chlorblei und Bleioxyd beſteht und jetzt als Caſſeler Gelb bekannt iſt, wurde ſchon 1787 in England im Großen dargeſtellt; Turner, welcher damals ein Patent auf die Abſcheidung des Natrons aus Kochſalz durch Bleioxyd nahm, bereitete ſie durch Calcination des weißen Niederſchlages, der ſich hierbei bildet. Daß ſich das ſalzſaure Blei mit einem Ueberſchuß von Bleioxyd verbinden könne und dann bei der Calcination gelb werde, zeigte auch Vauquelin 1799.

Salpeterſaures Bleioxyd. Das ſalpeterſaure Bleioxyd kommt bereits in des Libavius Alchymia (1595) vor; es heißt hier calx plumbi dulcis. Fit per aquam fortem

tem comminuto plumbo affusam vase in aqua frigida locato. Fit instar crystallorum.

Leichtflüſſig keit.

Daß eine Legirung aus Zinn und Blei leichtflüſſiger iſt, als jeder dieſer Körper für ſich, war ſchon zu Plinius' Zeit bekannt, wie aus ſeinen Angaben über das Löthen dieſer Metalle hervorgeht (vergl. Seite 131). Ein noch leichtflüſſigeres Metallgemiſch durch Zuſatz von Wismuth darzuſtellen, verſuchte zuerſt Newton, wie mehrere ſeiner Landsleute verſichern. Homberg empfahl 1699 eine Legirung aus gleichen Gewichtstheilen Blei, Zinn und Wismuth als beſonders leichtflüſſig zum Injiciren anatomiſcher Präparate. Die leichtflüſſigſte Miſchung aus dieſen Metallen darzuſtellen bemühten ſich ſpäter beſonders Valentin Roſe der Aeltere und Margraf 1771 und d'Arcet 1775.

Eiſen.

Das Eiſen war den Völkern des Alterthums, über welche wir die genaueſten Kenntniſſe haben, bekannt. Moſes erwähnt des Eiſens und der Oefen, in welchen dieſes Metall geſchmolzen wurde, und läßt die Bekanntſchaft mit demſelben bis vor die Sündfluth zurückgehen, indem er aus jener Zeit Tubalcain als einen Künſtler in Erz und Eiſen nennt. Bei Homer wird auf die Bearbeitung des Eiſens hingewieſen; die Griechen verlegten die erſte Bekanntſchaft mit dieſer Kunſt in die fabelhafte Zeit des Prometheus und der Cyklopen; nach Heſiod wurde die Kenntniß des Eiſens von Phrygien nach Griechenland durch die Daktyler gebracht, welche zur Zeit des Minos (nach Einigen in dem 15. Jahrhundert vor Chr.) nach Kreta kamen. Aber noch in ſpäterer Zeit war der Gebrauch des Eiſens einigen Europa nahe wohnenden Völkern unbekannt; Herodot im 5. Jahrhundert vor Chr. berichtet dies von den Maſſageten, einem ſcythiſchen Volksſtamme. Sicher iſt, daß früher allgemein zu der Bereitung vieler Gerathſchaften, welche jetzt aus Eiſen verfertigt werden, Kupferlegirungen angewandt wurden, daß überhaupt die Bearbeitung des Eiſens und die Verbreitung des Gebrauchs deſſelben lange Zeit weit hinter der des Kupfers und ſeiner Legirungen zurückblieb. Iſidorus ſagt im 7. Jahrhundert: Ferri usus post alia metalla repertus est. Agricola ſtellt in ſeiner Schrift de veteribus et novis metallis die Angaben der Alten über die erſte Bear-

ſen. beitung, Schmieden, Schweißen und Gießen, des Eiſens zuſammen: Fabricam ferrariam invenerunt Cyclopes, qui nobiles aerarii et ferrarii fabri fuerunt; conglutinationem ferri excogitavit Glaucus Chius; ejus fundendi artem Theodorus Samius.

Ueber die Darſtellung des Eiſens haben uns die Alten keine hinlänglich genaue Angaben hinterlaſſen, daß ſie in Kürze mitgetheilt werden könnten, und zu einer weitläufigen Unterſuchung iſt hier nicht der Ort. Der Magneteiſenſtein ſcheint das Eiſenerz geweſen zu ſein, aus welchem hauptſächlich das Metall dargeſtellt wurde.

tionen. Nur wenige Anzeigen eines Eiſengehaltes waren den Alten bekannt. Plinius ſagt, wo Eiſen natürlich vorkomme, werde dies leicht an der Farbe der Erde erkannt. Daß damals die Verfälſchung des Grünſpans mit Eiſenvitriol durch Galläpfelſaft nachgewieſen wurde, habe ich im II. Theile, Seite 51, erwähnt. Wiſſenſchaftlich angewandt wurde dieſes Reagens durch Paracelſus, welcher mittelſt deſſelben Eiſen in Mineralwaſſern nachweiſen lehrte. Daß Galläpfel, Eichenlaub, Granatäpfel, Blauholz und andere adſtringirende vegetabiliſche Subſtanzen die Eigenſchaft haben, mit Eiſenſolution eine ſchwarze Farbe zu geben, wußte Boyle; in dem zweiten Theil ſeiner Schrift: The usefullness of experimental philosophy (1671) gab er bereits an, wie man mit reinem Waſſer ſchreiben könne (3 Theile calcinirter Vitriol, 2 Theile Galläpfel und 1 Theil arabiſches Gummi ſollen gepulvert auf Papier eingerieben werden; die mit reinem Waſſer auf ſolches Papier gezogenen Schriftzüge färben ſich ſogleich ſchwarz). Boyle wandte auch den Magnet an, um Eiſen nachzuweiſen. Derſelben Mittel, wie Boyle, bediente ſich auch Fr. Hoffmann, um den Eiſengehalt gewiſſer Mineralwaſſer nachzuweiſen; der ſich aus ihnen abſetzende Ocker wirke nach paſſender Behandlung im Feuer auf den Magnet, und die Mineralwaſſer ſelbſt geben friſch, ehe ſich das Eiſen aus ihnen abgeſetzt habe, mit Galläpfeln eine purpurne Farbe, wenn wenig, eine ſchwarze, wenn viel Eiſen darin enthalten ſei. — Die Reaction auf Eiſen mit Blutlaugenſalz führte Marggraf 1751 in die analytiſche Chemie ein, bei Gelegenheit ſeiner Unterſuchung des Regen- und Schneewaſſers und verſchiedener Berliner Brunnenwaſſer.

kommen. Hinſichtlich des Vorkommens des Eiſens will ich hier noch der Bedeckung deſſelben in vegetabiliſchen Subſtanzen und im Blute erwähnen. Die Nachweiſung eines Eiſengehaltes war lange Zeit dadurch unſicher

gemacht, daß noch im 17. Jahrhundert ausgezeichnete Chemiker, wie z. B. Becher (vergl. Theil I, Seite 178), das bei der chemischen Behandlung gewisser Substanzen sich zeigende Eisen nicht für ausgeschiedenes, sondern für neu gebildetes hielten. N. Lemery zeigte 1702 vor der Pariser Akademie, daß manche Asche eisenhaltig ist, insofern eine magnetisirte Klinge auf sie einwirkt. Aber so eingewurzelt waren die alten Vorurtheile, daß St. F. Geoffroy noch 1705, als er bei der Verbrennung von Vegetabilien stets eisenhaltige Asche erhielt, an die Möglichkeit glaubte, dieses Eisen sei durch die Verbrennung neu erzeugt. L. Lemery bewies hingegen 1706, dieses Eisen sei nur abgeschiedenes. Geoffroy vertheidigte seine irrige Ansicht 1707; er behauptete, allerdings lasse sich Eisen künstlich erzeugen, denn Thon mit Leinöl getränkt und geglüht enthalte jetzt mehr von diesem Metall, als vor dem Glühen darin gewesen sei. Lemery widerlegte ihn nochmals 1708. — Den Eisengehalt des Blutes wies der Italiener Menghini in den Denkschriften der Akademie zu Bologna 1747 nach. Vorkomm

Die Brüchigkeit mancher Arten von Schmiedeeisen mußte früh bekannt sein; schon Plinius sagt, das Eisen sei sehr verschiedener Art, je nach dem Einfluß der Erde und des Himmels (der Herkunft). Einiges sei sehr weich, anderes fragile et aerosum. Was das letztere Beiwort ausdrücken soll, ist nicht klar; gewagt dürfte es sein, diesen Ausspruch dahin zu deuten, daß das brüchige Eisen Kupfer enthalte. Basilius Valentinus sagt in dem zweiten Buche seines letzten Testaments, da wo er von dem Eisenerz, aber mit steter Bezugnahme auf das daraus darzustellende Eisen, handelt: »Der Eisenstein nimmt die höchsten Metalla an sich, Gold, Silber, Kupfer, Zinn und Blei, davon er spröd und ohnartig wird, aber Gold und Silber schaden ihm nicht, die machen ihn geschmeidig; welcher nun kupferflößig, oder mit geringen Metalls-Arten vermischt ist, der zerfällt auch leichtlich«. Agricola unterscheidet noch nicht die Kaltbrüchigkeit und Rothbrüchigkeit; er sagt in seiner Schrift de re metallica auch nur, das schlechteste Eisen, welches auf dem Ambos unter dem Hammer wie Glas zerspringe, sei ferrum fragile et aerosum; ihm indeß ist wohl zuzutrauen, daß er das letztere Wort in der bestimmten Bedeutung als kupferhaltig gebrauchte. Auf welchen Beimischungen die Kaltbrüchigkeit und die Rothbrüchigkeit des Eisens beruhen, untersuchte 1751 Brandt; er urtheilte, daß die erstere Eigenschaft auf einer Beimischung von Arsenik, Wismuth oder Spießglanz beruhe, die Kaltbrüchi und Rothbrüchi

Kaltbrüchigkeit und Rothbrüchigkeit.

letztere auf einem Gehalt an Schwefelſäure. J. C. F. Meyer in Stettin erhielt 1780 aus Gußeiſen einen weißen erdartigen Körper; er betrachtete ihn als die Urſache der Kaltbrüchigkeit des aus Sumpferzen geſchmolzenen Eiſens, und ſtellte ihn aus ſolchem Eiſen und aus dieſen Erzen dar; er fand, daß man jenen Körper zu einem Korne von metalliſchem Anſehen ſchmelzen könne, und hielt ihn für ein neues Metall, welches er hydrosiderum oder Waſſereiſen nannte. Das weiße Pulver aus kaltbrüchigem Eiſen, welches nach dem Auflöſen des Eiſens in verdünnter Schwefelſäure zurückbleibt, unterſuchte 1781 auch Bergman; auch er ſchmolz es mittelſt eines Flußmittels und Kohle zu einem metalliſchen Korne, und erklärte dieſes für ein neues Metall, welches er siderum nannte. Aber ſchon 1784 berichtigte Meyer ſeine früheren Angaben dahin, das Waſſereiſen ſei Eiſen mit Phosphorſäure verbunden. Gleichzeitig fand dies auch Klaproth. Beide Chemiker bewieſen die Zuſammenſetzung des Waſſereiſens durch Syntheſe, analytiſch zeigte ſie zuerſt Scheele 1785. So wurde erkannt, daß der Phosphor das Eiſen kaltbrüchig macht.

Stahl.

In den Schriften der Iſraeliten findet ſich keine Angabe, welche auf Härtung des Eiſens durch Ablöſchen im Waſſer zu beziehen wäre. Bei den Griechen war dieſe Kunſt früh bekannt; Homer ſagt, als dem Polyphem das Auge durch Ulyſſes mit einem glühenden Pfahle ausgebrannt worden ſei, habe es geziſcht, wie wenn ein Schmied ein großes Beil oder eine Axt in kaltem Waſſer ablöſche, denn davon erhalte das Eiſen ſeine Härte. Vorzügliche Kunſtfertigkeit in der Bearbeitung des Eiſens und Stahls ſchrieben die Alten den Chalybern zu, einer am ſchwarzen Meere wohnenden Völkerſchaft; von dieſem Namen ſoll dem Stahl bei den Griechen und Römern die Benennung χάλυψ, chalybs, beigelegt worden ſein.

Ueber die Bereitung des Stahls bei den Alten fehlen genauere Nachrichten; einige unvollſtändige Angaben deuten darauf hin, daß man durch Umſchmelzen des Roheiſens ein ſtahlartiges Eiſen gewonnen habe. Damals auch ſchon herrſchte die noch jetzt hin und wieder gehegte Anſicht, Eiſen oder ſchlechter Stahl verwandle ſich durch längeres Aufbewahren unter der Erde in guten Stahl, indem der Roſt die unedleren Beſtandtheile aufnehme.

Plinius drückt ſich über das Härten des Stahles ſo aus, daß man ſchließen möchte, die verſchiedene Härte, welche glühendes Eiſen oder Stahl durch das Ablöſchen annimmt, habe man als auf der Verſchiedenheit des dazu angewandten Waſſers beruhend betrachtet; feinere Inſtrumente, ſagt

Plinius noch, pflege man durch Ablöſchen in Oel zu härten, da ſie durch Waſſer zu brüchig und ſpröde würden. (Nucleus ferri excoquitur in fornacibus ad indurandam aciem. — Summa autem differentia in aqua est, cui subinde candens immergitur. Haec alibi atque alibi utilior nobilitavit loca gloria ferri, — — quum ferraria metalla in his locis non sint. — — Tenuiora ferramenta oleo restingui mos est, ne aqua in fragilitatem durentur.) Stahl

Später hielt man allgemein den Stahl für ein beſonders reines Eiſen. Baſilius Valentinus nennt ihn in ſeinem letzten Teſtament »das härteſte, gereinigſte, geſchmeidigſte Eiſen«. Agricola lehrt in ſeiner Schrift de re metallica Friſchſtahl auf die noch gebräuchliche Art bereiten; auch er hält den Stahl für ein reineres Eiſen, und bezeichnet ihn in ſeiner Schrift de natura fossilium als ein ferrum saepius liquefactum et a recrementis (von den Schlacken) purgatum. Libavius, in dem zweiten Theile ſeiner Commentariorum Alchemiae (1606), vergleicht die Darſtellung des Stahls aus dem Eiſen mit der Bereitung des Cementkupfers durch Eiſen: Ferrum mutatur in aciem fluorum mineralium et exstinctionis adjumento, et in cuprum auxilio chalcanthi. Deutlich ſpricht ſeine Anſicht über die Verwandlung des Eiſens in Stahl N. Lemery in ſeinem Cours de Chymie (1675) aus: Le fer est un métal fort poreux, composé de sel vitriolique, de soulfre et de terre mal liez et digerez ensemble. — On le reduit en acier par le moyen des cornes ou des ongles d'animaux, avec lesquelles on le stratifie et ensuite on le calcine; ces matières contenant beaucoup de sel volatile qui est Alcali, tuent les acides du fer qui tenoient ses pores ouverts, et le rendent plus compacte. Dieſen irrigen Anſichten wollen wir gleich die des Franzoſen Demeſte beifügen, welcher 1779 in ſeinen Lettres sur la chymie etc. behauptete, in dem gemeinen Eiſen ſei Zink enthalten, und auf der Entfernung dieſer Beimiſchung beruhe die Verwandlung des Eiſens in Stahl.

Stahl und die zunächſt auf ihn folgenden Chemiker hatten über den Unterſchied zwiſchen Stahl und Eiſen eine Anſicht, die zwiſchen der früheren und der neueren in der Mitte ſteht. Nach ihnen iſt der Stahl Eiſen im vollkommneren metalliſchen Zuſtande; gemeines Eiſen ſoll noch erdige Theile enthalten, Stahl hingegen mit Phlogiſton geſättigt ſein. Doch findet man nicht angegeben, daß in dem Anfange des 18. Jahrhunderts bereits das vermeintliche Phlogiſton im Stahl ſpecieller als Kohle gedeutet worden ſei.

Stahl. Die eben erwähnte Anſicht theilte auch Reaumur, deſſen 1722 zuerſt erſchienene Schrift: L'art de convertir le fer forgé en acier, mit Recht hochgeſchätzt wurde. Reaumur ſah zwar ein, daß der Stahl in mancher Beziehung ein Mittelding zwiſchen Gußeiſen und Schmiedeeiſen iſt, allein er hielt dieſe Erkenntniß nicht feſt, ſondern betrachtete das Schmiedeeiſen als den Uebergang von Gußeiſen zu Stahl bildend; Gußeiſen führe noch viele unmetalliſche, ſchlackige und ſchweflige Theile bei ſich, Schmiedeeiſen ſei von dieſen freier aber enthalte noch Eiſenkalk, Stahl ſei völlig metalliſches Eiſen. Brandt äußerte ſich 1751 dahin, der Stahl enthalte mehr brennbare Beſtandtheile, als das Schmiedeeiſen, was er ziemlich undeutlich ſo ausdrückt: wenn das eigenthümliche brennbare Weſen des Eiſens durch den Zuſatz ſolcher Materien vermehrt werde, die eine ziemlich feuerbeſtändige Fettigkeit enthalten, ſo werde Stahl daraus. Beſonders wichtig für die Erkenntniß dieſes Gegenſtandes waren die Verſuche Bergman's (1781). Dieſer widerlegte die Anſicht, Stahl ſei reicher an Phlogiſton oder in einem vollkommneren Zuſtande der Metallicität als Eiſen; bei dem Auflöſen von Gußeiſen, Stahl und Schmiedeeiſen gab das erſte am wenigſten, der zweite mehr und das dritte am meiſten Waſſerſtoffgas, und indem er die entwickelte Menge dieſes Gaſes als den Maßſtab des Phlogiſtongehaltes betrachtete, ſchloß er, Stahl enthalte weniger Phlogiſton, als Schmiedeeiſen; zur Controle dieſer Folgerung unterſuchte er auch, wieviel Stahl und wieviel Schmiedeeiſen nöthig ſind, um ein gewiſſes Gewicht Silber aus ſeiner ſchwefelſauren Löſung zu präcipitiren (wie er dadurch den Phlogiſtongehalt beſtimmen zu können glaubte, ſiehe Theil II, Seite 362, und Theil III, Seite 143), und die Verſuche beſtätigten ſeine Anſicht. Dagegen fand er im Gußeiſen mehr Graphit, als in dem Stahl, und in dieſem mehr, als in dem Schmiedeeiſen. Bergman erklärte dieſen Graphit nicht geradezu für gewöhnliche Kohle, ſondern definirte ihn, wie Scheele (vergl. Theil II, Seite 290) gethan hatte, als eine brennbare Verbindung aus Luftſäure und Phlogiſton. Gußeiſen geht nach Bergman in Stahl über durch Verminderung ſeines Gehaltes an Graphit und Vermehrung ſeines Gehaltes an Phlogiſton, Schmiedeeiſen umgekehrt.

Aehnlich ſprach ſich über den Unterſchied zwiſchen Stahl und Schmiedeeiſen der Schwede Rinmann 1782 aus; auch er hob hervor, daß Schmiedeeiſen bereits eine vollkommen metalliſche Subſtanz iſt. Dieſes muß nach ihm, um zu Stahl zu werden, noch mehr Phlogiſton aufnehmen, als

zur vollkommenen Metallicität erforderlich iſt; aber er erinnerte ausdrücklich, Stahl.
er verſtehe hier unter Phlogiſton nicht das gewöhnlich mit dieſem Namen bezeichnete Element, ſondern das, was man ſonſt Plumbago (Graphit oder Reißblei) nenne. Auf ſeine Unterſuchung folgte die von Monge, Vandermonde und Berthollet gemeinſchaftlich ausgeführte und in den Memoiren der Pariſer Akademie für 1786 publicirte. Nach ihnen enthält das Gußeiſen Kohle und Sauerſtoff; die verſchiedenen Arten von Gußeiſen entſtehen je nach der verſchiedenen Menge beigemiſchter Kohle; Schmiedeeiſen iſt das reinſte Eiſen, hält aber auch noch etwas Kohle und ſehr wenig Sauerſtoff; Stahl iſt durchaus metalliſirtes (ſauerſtofffreies), aber kohlehaltiges Eiſen. Bei der Stahlbereitung durch Cämentation durchdringe die Kohle das Eiſen. In demſelben Jahre kam Guyton de Morveau zu denſelben Folgerungen. Kirwan beſtritt 1787, daß die Kohle einen ſo compacten Körper, wie Eiſen, bei der Stahlbereitung durchdringen könne, wurde aber durch Monge 1788 widerlegt (vergl. Theil III, Seite 162). Das Schmiedeeiſen wurde bald als ſauerſtofffrei betrachtet (ſo von Clouet 1799), aber im Gußeiſen nahmen Mehrere noch im Anfange dieſes Jahrhunderts einen Sauerſtoffgehalt an.

Indiſcher Stahl war ſchon bei den Alten ſehr geſchätzt; der jetzt als Wooz bezeichnete wurde 1795 bekannt, wo einige Stücke deſſelben aus Bombay an die Royal Society nach London geſchickt wurden; G. Pearſon unterſuchte ihn damals, aber erſt Faraday und Stodart fanden 1819, daß er ſeine auszeichnenden Eigenſchaften einem Gehalt an Aluminium verdankt.

So früh auch ſchon Verbindungen des Eiſens mit Sauerſtoff be- Oxyde des
kannt und angewandt waren, ſo ſpät wurden erſt die einzelnen Oxydationsſtufen dieſes Metalls genauer unterſchieden und beſtimmt. Eiſenroſt ſoll bereits von Aeskulap (den man in das 16. Jahrhundert vor Chr. ſetzt) arzneilich gebraucht worden ſein; bei Dioskorides wird außerdem auch σκωρια σιδήρου (Hammerſchlag?) genannt, als ein ähnliches, aber weniger wirkſames Mittel wie der Eiſenroſt. Auch αἱματιτης, Blutſtein, wird bei Dioskorides erwähnt; dieſer führt noch an, daß man den Blutſtein auch durch Brennen (Glühen) des Magnetſteins bereite, und bei dem Magnet erinnert er abermals, daß Einige den geglühten für Blutſtein ver-

de des Eisens.

Plinius erwähnt in gleichem Sinne des Eisenrostes, des Hammerschlages (squamae ferri) und des Magnets. Der Magnet selbst wurde nach ihm manchmal auch sideritis, Eisenstein, genannt; als eine Abart des Magnets wird hier der Blutstein angeführt, dabei aber bemerkt, er habe nicht dieselbe Wirkung auf das Eisen, wie der erstere. Deutlich spricht sich Plinius noch aus über die Anziehung des Eisens durch den Magnet, und darüber, daß sich diese anziehende Kraft auf das Eisen übertragen läßt (so z. B. wo er von dem Eisen handelt: De magnete lapide suo loco dicemus, concordiaque quam cum ferro habet. Sola haec materia vires ab eo lapide accipit, retinetque longo tempore, aliud apprehendens ferrum). Auch auf einzelne Beobachtungen über die Anziehung zweier Magnete und über die Abstoßung von (magnetisirtem) Eisen durch den Magnet deutet Plinius hin, aber er berichtet unvollständig und deshalb irrig; als ein Kennzeichen des äthiopischen Magnets betrachtete man es z. B., daß er auch einen anderen Magnet anziehe; als eine besondere Eigenschaft eines gleichfalls in Aethiopien vorkommenden Minerals, Eisen abzustoßen. (Ueber den Ursprung des Namens Magnet vergl. Seite 83; bei Plato und bei Theophrast kommt dieses Mineral auch unter dem Namen des Heraklitischen Steins vor, welcher daher rühren soll, daß der Fundort des Magnets, Magnesia in Lydien, auch Heraklea geheißen habe.)

Rothes oder gelbrothes Eisenoxyd wurde bei den abendländischen Chemikern gewöhnlich als crocus martis bezeichnet; dieser Name kommt in den lateinischen Uebersetzungen von Geber's Schriften vor. Die schwarzen Verbindungen von Eisen mit Sauerstoff wurden seit 1735 als aethiops martis bezeichnet; in diesem Jahre beschrieb unter diesem Namen L. Lemery die Verbindung, welche aus Eisenfeile und Wasser an der Luft entsteht. Nur wenige Angaben über die verschiedenen Methoden, wie der crocus martis dargestellt wurde, will ich hier mittheilen. Basilius Valentinus weist in seinem letzten Testament auf die Bereitung desselben durch Glühen des Metalls hin. Libavius beschreibt in seiner Alchymia viele Darstellungsweisen jenes Präparats; die durch Glühen des Metalls und Schlämmen des gebildeten Oxyds schreibt er dem Albucases zu; unter anderen erwähnt er auch der, eine Auflösung von Eisen in Essig abzudampfen und zu calciniren. Durch Glühen mit Salpeter und Auslaugen lehrte den nach ihm benannten crocus martis Zwelffer 1652 bereiten. — Colcothar oder Colchotar wird bei Basilius Valentinus genannt, in seiner Wieder-

holung von dem großen Stein der uralten Weiſen; er erwähnt ſeiner im Zuſammenhang mit der Darſtellung der Schwefelſäure, und ſcheint bereits darunter den Rückſtand von der Deſtillation des Vitriols verſtanden zu haben. Oxyde des

Lange Zeit unterſchied man die verſchiedenen Oxydationsſtufen des Eiſens nicht nach ihrer Zuſammenſetzung, ſondern nach ihrer mediciniſchen Wirkung. Doch nahmen ſchon die Anhänger der phlogiſtiſchen Theorie an, der Eiſenkalk könne ſich in verſchiedenen Verhältniſſen mit Phlogiſton verbinden. Scheele zeigte 1777, daß der Niederſchlag aus Eiſenvitriollöſung mit kauſtiſchem Alkali in lufthaltigem Waſſer oder an der Luft zu crocus martis wird, und daß dabei Sauerſtoff verſchwindet. Lavoiſier unterſchied in ſeiner Abhandlung über die Verbindung des Sauerſtoffs mit dem Eiſen in den Pariſer Memoiren für 1782 zwei Oxydationsſtufen dieſes Metalls, den aethiops und den Ocker; als erſterer ſei es in der ſchwefelſauren Löſung enthalten, als letzterer in der mit Salpeterſäure in der Wärme bereiteten. Doch waren ſeine Angaben über den Sauerſtoffgehalt der Oxyde ſehr ſchwankend. In dem Anfang dieſes Jahrhunderts herrſchte große Verſchiedenheit in den Anſichten über die Zahl der Oxydationsſtufen des Eiſens. Berthollet nahm an, es exiſtire deren eine große Menge (vergl. Theil II, Seite 321 f.); Prouſt nahm deren nur zwei als eigenthümliche an, das Eiſenoxyd und das Eiſenoxydul, und betrachtete die anderen von verſchiedenen Chemikern angenommenen als Verbindungen oder Mengungen der genannten. Prouſt's Anſicht vertheidigte 1807 Bucholz, während Thénard zu derſelben Zeit ſich für Berthollet's Meinung erklärte. Gay-Luſſac nahm 1811 außer dem Eiſenoxyd und dem Eiſenoxydul noch Eine intermediäre Verbindung als eine ſelbſtſtändige an. Die jetzigen Anſichten über dieſen Gegenſtand befeſtigte Berzelius.

In Beziehung auf die von Fremy 1840 entdeckte Eiſenſäure liegen ſchon aus früherer Zeit Beobachtungen vor, welche auf die Bildung einer intenſiv gefärbten Verbindung von Eiſen mit Kali gingen, und ſpäter lange unberückſichtigt blieben. Stahl bemerkt in ſeinem Specimen Becherianum (1702): Alcali solvit ferrum, combustione ferri dextra cum nitro; unde sal alcali nitri, causticum remanens, aliquam portionem ferri ita solvit, ut amethystino-purpureo colore limpido, etiam per filtrum secum ducat. Genau hundert Jahre ſpäter erſchien in den Abhandlungen der Stockholmer Akademie eine Arbeit von Ekeberg über die Yttererde; dieſer Eiſenſäu

Eiſenoxyd. Chemiker ſpricht hier von dem Verhalten des Gadolinits bei dem Glühen mit Kali, und er bemerkt, daß man aus der dabei ſich zeigenden Färbung nicht unbedingt nur auf Mangangehalt ſchließen dürfe. Er ſagt: »Als ich eine ſtarke Schmelzung vornahm, bekam die alkaliſche Auflöſung eine dunkelrothe Pontakfarbe. Als ich ſie abgoß und in die Wärme ſtellte, ſetzte ſie einen ziegelrothen Eiſenkalk ab«. In einer Note erinnert er zu dem erſten Satz: »die rothe Farbe beruht nicht auf dem Braunſtein, denn ich habe gefunden, daß ſchon das Eiſen allein bei ſeiner Auflöſung in kauſtiſcher Lauge die ſchönſte Purpurfarbe geben kann, wenn nehmlich das Röſten vorhergegangen iſt«.

Schwefeleiſen. Das natürlich vorkommende Schwefeleiſen wurde bei den Alten von dem Kupferkies nicht gehörig unterſchieden; πυρίτης, pyrites, Feuerſtein, ſcheint den Eiſenkies wie den Kupferkies bedeutet zu haben. Dioskorides ſagt: πυρίτης εἰδός ἐστι λίθου, ἀφ' οὗ χαλκὸς μεταλλεύεται· ληπτέον μέντοι τὸν χαλκοειδῆ, εὐχερῶς δὲ σπινθῆρας ἀφιέντα (der Pyrites iſt eine Art Stein, aus welcher Erz [Kupfer] dargeſtellt wird: zu nehmen iſt der wie Erz ausſehende, und welcher leicht Funken giebt). Hier gehen einzelne Angaben beſtimmt auf Kupferkies, welcher doch viel ſparſamer Funken giebt, als der Eiſenkies. Uebrigens wurde nach Dioskorides der Pyrites mit Honig gebrannt arzneilich angewandt. Plinius unterſcheidet ſchon mehrere Arten von Pyrites; nach ihm nennen Einige die Steinart, aus welcher Mühlſteine verfertigt werden, Pyrites, weil ſie viel Feuer gebe; ein anderes Mineral dieſes Namens ſei dem Erz ähnlich, und nun wird des Dioskorides Bericht über den Pyrites mitgetheilt; endlich gebe es nach Einigen eine dritte Art Pyrites, welche vorzüglich leicht Feuer gebe und am ſchwerſten ſei; dieſe diente vorzüglich zum Feuerſchlagen. Noch Agricola unterſchied Eiſen- und Kupferkies nur als Varietäten Eines Minerals, doch auch in Rückſicht auf die Producte, die man daraus erhalten kann (Kupfer oder Eiſenvitriol); nach dem erklärenden Regiſter zu ſeinen metallurgiſchen Schriften iſt: »Pyrites, Kis; pyrites argenteo colore, Waſſer oder weißer Kis; pyrites aureo colore, geel Kis oder Kupferkis; pyrites atramenti sutorii parens, Atramentſtein«.

ſchwefelſaures Eiſenoxydul. Den Eiſenvitriol ſcheinen die Alten nicht im reineren Zuſtande gekannt zu haben; doch beſtand wohl zum größten Theil aus ihm, was die Römer atramentum sutorium nannten (vergl. Theil II, Seite 51), aber es wurde

dieſes von dem Kupfervitriol nicht unterſchieden. Außerdem wurden eiſen- Schwefelſa Eiſenoxyd
vitriolhaltige und alaunhaltige Salze mit einander verwechſelt (vergl. a. a. O. und Seite 56 ff. in dieſem Theil). Nach Plinius hatte das atramentum sutorium eine bläuliche Farbe; dieſes wurde aus natürlich vorkommenden Waſſern durch Abdampfen erhalten; man ſtellte auch künſtliches dar, von blaſſerer Farbe, welches man für weniger wirkſam hielt. Das atramentum sutorium wurde in der Arzneikunde und zum Schwärzen des Leders angewandt (vergl. bei Kupfervitriol).

Geber ſcheint den Eiſenvitriol gekannt zu haben; wenigſtens ſchreibt er zu der Bereitung des Aetzſublimats vor, vitriolum rubificatum, wie es in der ſpäteren lateiniſchen Ueberſetzung heißt, zu nehmen, was wohl nur als geröſteter Eiſenvitriol gedeutet werden kann. Mit Beſtimmtheit erwähnt des grünen Vitriols zuerſt Albertus Magnus (vergl. Theil III, Seite 63), aber über die Art der Darſtellung deſſelben iſt auch aus jener Zeit Nichts bekannt. Baſilius Valentinus lehrt in ſeinem Traktat von natürlichen und übernatürlichen Dingen grünen Vitriol darſtellen: »Nimm oleum vitrioli, ſolvir darin martem; mache einen Vitriol daraus«; in dem vierten Buch ſeines letzten Teſtaments giebt er eine gleiche Vorſchrift, und ſchreibt vor, den Eiſenvitriol durch Röſten in ein rothes Pulver zu verwandeln. Schwefeleiſen und daraus Vitriol zu bereiten lehrt er in ſeinen Schlußreden: »Limaturam martis und Sulphur ana, calcinirs im Ziegelofen bis es Purpurfarbe werde, darauf geuß deſtillirtes Waſſer, ſo extrahirt es ein ſchön grün Waſſer; das zeuch ab ad tertias, laß ſchießen, ſo haſt du einen künſtlichen Vitriol«.

Agricola ſpricht in ſeiner Schrift de re metallica von Pyrites, der durch Verwittern Eiſenvitriol gebe, und von ſolchem, der erſt geröſtet werde, damit er dann zu Vitriol verwittere; die letztere Bereitungsart vergleicht er mit der des Alauns: pyritae atramentosi, qui in numero mistorum sunt, ut aluminosi urantur, aquis diluantur, dilutum coquatur in cortinis plumbeis donec densetur in atramentum sutorium. In ſeiner Schrift de ortu et causis subterraneorum ſagt er ausdrücklich, hellgrüner Vitriol entſtehe aus Eiſenkies (atramentum sutorium subviride nascitur e pyrite pallido).

Die Reinheit des Eiſenvitriols zu prüfen, lehrte N. Lemery 1675 in ſeinem Cours de chymie: Pour faire l'esprit de vitriol, il faut prendre un vitriol vert d'Angleterre, lequel étant frotté sur le fer, ne le fait

Schwefelſaures Eiſenoxydul.

point changer de couleur, ce que montre qu'il ne participe point du cuivre. Um kupferhaltigen Eiſenvitriol von dieſer Verunreinigung zu befreien, ſchrieb Vigani in ſeiner Medulla chymiae 1683 vor, den unreinen Vitriol mit metalliſchem Eiſen ſo lange in Berührung zu laſſen, bis alles Kupfer ausgefällt iſt.

Daß Schwefel und Eiſenfeile in Berührung mit Waſſer ſich ſtark erhitzen, wurde durch N. Lemery 1700 bekannt, welcher damit kleine Vulcane nachbildete. Daß ein Gemenge von Schwefel und Eiſen bei dem Verwittern Eiſenvitriol giebt, beobachtete Lefevre 1730.

Darüber, auf was die Umwandlung des verwitternden Eiſenkieſes in Eiſenvitriol beruht, wurden ſehr verſchiedene Anſichten ausgeſprochen. Mayow meinte in ſeinem Traktat de sal-nitro etc. (1669), der spiritus nitro-aëreus trete aus der Luft an den Schwefel des Kieſes und verwandle ihn in Säure, welche ſich mit dem Metall zu Vitriol verbinde: Vitriola e lapide, seu potius gleba salino-sulphurea, quam vulgo marchasitam vocant, conficiuntur; e qua igni commissa flores sulphuris vulgaris copia satis ampla eliciuntur; postquam autem gleba ea aëri, astrisque pluviis aliquandiu exposita est, et dein, prout ejus fert natura, sponte sua fermentata est, eadem vitriolo ubertim impraegnabitur. Nimirum spiritus nitro-aëreus cum sulphure metallico marchasitarum istarum effervescens, partem earum fixiorem in liquorem acidum convertit, qui mox ab ortu suo particulas metallicas lapidis dicti adoritur evocatque, tandemque cum iis in vitriolum coalescit. Henckel hingegen glaubte in ſeiner Pyritologia (1725), die Luft liefere dem Kies ſalzige oder ſaure Theile, durch welche er zu Vitriol werde. Brandt meinte in den Abhandlungen der Stockholmer Akademie für 1741, der geröſtete oder verwitternde Eiſenkies ziehe aus der Luft nur Feuchtigkeit an, um zu Vitriol zu werden. Lavoiſier zeigte in den Memoiren der Pariſer Akademie für 1777, daß der Schwefelkies bei dem Verwittern Sauerſtoffgas abſorbirt, und erklärte hieraus die Bildung des Vitriols den antiphlogiſtiſchen Grundſätzen gemäß. Dieſe Anſicht wurde zwar von den Gegnern Lavoiſier's beſtritten (wie denn z. B. Scopoli 1783 dagegen einwandte, die Luft in den Schemnitzer Gruben, wo ſtets viele Kieſe verwittern, ſei ſehr gut zum Athmen, und zeige in keiner Weiſe Mangel an Sauerſtoff; es ſei anzunehmen, in den Kieſen ſei nicht ſo viel Phlogiſton enthalten, daß alle darin befindliche Schwefelſäure zu Schwefel gemacht ſei; die freie Schwefelſäure ziehe Feuch-

tigkeit aus der Luft an, und nur auf dem Zutreten von Waſſer zum Kies beruhe die Vitriolbildung), aber mit der Anerkennung der übrigen antiphlogiſtiſchen Lehren gleichfalls allgemein angenommen. Schwefelſaures Eiſenoxyd

Daß ſich eine Auflöſung von Eiſenvitriol an der Luft trübt, erklärte bereits Bergman als auf der Einwirkung des Sauerſtoffgaſes (der reinen Luft) beruhend; das Eiſen in der Löſung werde dadurch ſtärker verkalkt, und da es in dieſem Zuſtande mehr Säure zur Löſung nöthig habe, als vorhanden ſei, falle es nieder (Eiſenvitriollöſung bleibe klar, nisi menstruum sorbuerit aërem purum, qui phlogiston fortissime attrahit, ideoque hujus portionem basi vitrioli eripit; sed haec calcinata jam plus quam antea requirit acidi, ut suspensa haereat, quod si non additur, ferrum sub ochrae facie necessario decidit, ſagt er in ſeiner Dissertatio de analysi aquarum 1778).

Wäſſeriges Eiſenchlorid kannte Glauber; in ſeinen novis furnis philosophicis (1648) lehrt er oleum martis bereiten; man ſoll Eiſen in Salzſäure löſen und in einem Kolben abdampfen; »in fundo bleibt eine blutrothe massa, welche ſo hitzig als ein Fewer auf der Zunge iſt. — — Sie muß vor der Luft wohl bewahrt werden, ſonſt fleußt es in ein geel oleum. — — Wenn man ſolche rothe massam, ehe ſie in ein oleum zerfloſſen, in ein oleum arenae vel silicum« (kieſelſaures Kali) »leget, ſo wächſt in einer oder zwei Stunden ein Baum daraus mit Wurzeln, Stamm, vielen Aeſten und Zweigen, wunderbarlich anzuſehen«. Dieſe Vegetation wurde Glauber's Eiſenbaum genannt; als Lemery's Eiſenbaum wurde der Niederſchlag bezeichnet, den fixes Alkali in ſalpeterſaurer Eiſenlöſung hervorbringt, und an welchem L. Lemery 1706 dendritiſche Structur wahrnahm. — Boyle's Experimenta et observationes physicae (1690) enthalten die Wahrnehmung, daß ſich aus einer Auflöſung von Eiſen in Salzſäure Kryſtalle bilden können, welche in Weingeiſt löslich ſind. Chloreiſen

Die Auflöſung des Eiſenchlorids in Weingeiſt bildete während des vorigen Jahrhunderts ein Geheimmittel, welches großes Aufſehen machte und deſſen Bereitung viele Chemiker ſuchten. Der ruſſiſche General Beſtuſcheff-Rumin, geleitet durch das Studium des Baſilius Valentinus und anderer Alchemiſten, ſtellte jenes Heilmittel um 1725 zuerſt dar, welches nach ihm als Beſtuſcheff'ſche Nerventinctur benannt wurde; durch einen Gehülfen von ihm wurde die Bereitung an einen franzöſiſchen Officier, Lamotte,

Chloreiſen. verrathen, nach welchem die Arznei auch Lamotte's Goldtropfen genannt wurde. Allgemein wurde ſie für ein Goldpräparat gehalten, und ihre Bereitung blieb das Geheimniß Weniger bis zu 1780, wo die ruſſiſche Regierung den Darſtellungsproceß von den letzten damit vertrauten Perſonen kaufte und 1781 bekannt machte. Hiernach ſollte Schwefelkies und Aetzſublimat mit einander erhitzt, das entſtehende Eiſenchlorid durch mühſame Operationen iſolirt und in höchſt rectificirtem Franzbranntwein aufgelöſt werden. Klaproth erkannte ſogleich, daß es der langwierigen Verfahrungsweiſen zur Darſtellung dieſer Arznei nicht bedürfe, und lehrte ſie 1782 auf die ſpäter ſtets gebräuchliche einfachere Art bereiten.

Eiſenſalmiak. Eiſenchloridhaltigen Salmiak kannte wahrſcheinlich Baſilius Valentinus, welcher in ſeinen Schlußreden ſagt: »Man sublimirt auch den calcinirten rothen Vitriol und Salmiac, ſo wird ein Sublimat, der solvirt ſich in Oehl« (iſt zerfließlich).

Kobalt. Ihre Bedeutung ieſes Wortes. Der Name Kobolt oder Kobalt war bereits gegen das Ende des 15. Jahrhunderts in der bergmänniſchen und mineralogiſchen Sprache gebräuchlich; bei Baſilius Valentinus kommt er vor. In der erſten Hälfte des 16. Jahrhunderts findet ſich jenes Wort bei Paracelſus und Agricola gebraucht; damals ſchon hatte es die zwei Bedeutungen, die jetzt durch Kobolt oder Kobalt ausgedrückt werden; man verſtand darunter eine Art von Berggeiſtern und eine Art von Mineralien. Agricola ſagt in ſeiner Schrift de animantibus subterraneis, wo er von den Dämonen handelt und nach Beſprechung der grauſamen und ſchädlichen: Sunt deinde mites, quos Germanorum alii, ut etiam Graeci, vocant Cobalos, quod hominum sunt imitatores. — Zur Bezeichnung eines Minerals braucht ſchon Baſilius Valentinus das Wort Kobalt, aber ohne nähere Erklärung; er ſtellt den darunter verſtandenen Körper mit dem Zink und dem Wismuth zuſammen (eine dahin bezügliche Stelle habe ich ſchon oben, Seite 116, mitgetheilt); in dem zweiten Buche ſeines letzten Teſtaments ſagt er: »Vor Gottes Thron ſtehen die ſieben Ertz-Engel, nach ihnen die ſieben Planeten, ☉, ☾, und Sternen, aus den ſieben Metallen-Gebürgen von ihrer Eigenſchaft, als Gold, Silber, Kupffer, Eiſen, Zinn, Bley, Queckſilber, darnach Vitriol, Antimonium, Schwefel, Wißmuth, Kobolt, Allaun, Saltz, ſamt allen andern Berg-

wächſen«. Was Agricola als Mineralog Kobalt nennt, rechnet er im Allgemeinen zu dem Galmei. In ſeiner Schrift de re metallica wollte Agricola jedes unter den Bergleuten gebräuchliche Wort lateiniſch ausdrücken; zum beſſeren Verſtändniß ſeiner Arbeit ſtellte er ſelbſt die von ihm angewandten lateiniſchen Ausdrücke und die deutſchen bergmänniſchen Bezeichnungen in beſonderen Regiſtern zuſammen. Hier werden auch die verſchiedenen Arten cadmia unterſchieden: »Cadmia fossilis oder lapis calam[illegible] Galmei; cadmia metallica, Kobelt; cadmia fornacum, Ofenbruch«. [illegible] einer andern Stelle erläutert er: »mistura cujus dimidia pars ex aere et argento constat, kobelt«, und gleich darauf: »liquor candidus primo e fornace defluens cum Goslariae excoquitur pyrites, kobelt«. Auch im Bermannus ſtellt er den Kobalt mit der Cadmia zuſammen: Hoc genus metallici cobaltum vocant, Graeci vero cadmiam; und an einem andern Orte derſelben Schrift ſagt er, nachdem er von dem Eiſenkies gehandelt hat: Sed est praeterea aliud genus ferrei quasi interdum coloris, cobaltum nostri vocant, Graeci cadmiam, non multum differens a pyrite. Deutlicher beſchreibt er hier das Mineral nicht; ebenſowenig läßt ſich mit Sicherheit erkennen, was Paracelſus unter Kobalt verſtand. Dieſer ſagt in ſeinem erſten Traktat von Mineralien: »Es wird ein Metall aus den Kobolden, derſelbig Metall läßt ſich gießen, fleußt wie der Zink, hat ein beſondere ſchwarze farb, über blei und eiſen, gar mit kein glanz oder metalliſcher ſchein, leßt ſich ſchlahen, hemmern, doch nicht ſo viel, daß er möchte zu etwas gebraucht werden«.

Kobalt. Frühere Bed[illegible] dieſes Wo[illegible]

Seit jener Zeit kommt das Wort Kobalt in mineralogiſchen Schriften häufiger vor. Der Begriff, welchen man damit verband, war lange ſehr unbeſtimmt; man ſcheint allgemein damit Mineralien bezeichnet zu haben, aus welchen man ungeachtet ihres metalliſchen Anſehens kein damals nutzbares Metall gewinnen konnte, und Kobalt bedeutete alſo, ähnlich wie Blende (vergl. Seite 123), täuſchendes Erz. Später belegte man mit dieſem Namen diejenigen Erze, welche das Glas blau färben, und in ihnen erkannte man endlich einen beſonderen metalliſchen Grundſtoff.

Klaproth fand in antikem blauen Glaſe kein Kobalt, aber H. Davy wies es in ſolchem nach, und auch in blauer Farbe, die aus dem Alterthume herſtammte, wurde es aufgefunden. Hiernach ſcheint ſchon in früher Zeit bekannt geweſen zu ſein, daß gewiſſe Erze das Glas blau färben, aber jeden-

Färbung [illegible] Glaſes mit [illegible] Zaffer.

ung des mit Kobalt. falls war dieſe Kenntniß ſehr beſchränkt und unſicher, denn keiner der Alten erwähnt dieſer blauen Färbung des Glaſes durch einen eigenthümlichen Stoff, und die meiſten alten blauen Gläſer ſind auch durch Kupferoxyd und nicht durch Kobalt gefärbt. — Die beſondere Wirkung der Kobalterze auf Glas wurde mit Beſtimmtheit erſt in der erſten Hälfte des 16. Jahrhunderts entdeckt, und zwar ſoll dies durch einen Glasmacher Chriſtoph [illegible]rer im Erzgebirge geſchehen ſein. Das von dieſem erhaltene blaue [illegible] wurde zuerſt von Töpfern benutzt; bald ging es als Handelswaare bis Holland, und hier verfertigte man dann auch ſolches, und daraus gemahlene blaue Farbe, zu deren Bereitung geröſteter Kobalt aus Sachſen bezogen wurde.

Dieſes geröſtete und mit Sand gemengte Kobalterz wurde bald mit verſchiedenen Namen bezeichnet. Wegen ſeiner Anwendung zur Bereitung blauen Glaſes mag man es Sapphir genannt haben, und daraus ſcheint Zaffer, Safflor und ſelbſt Safran geworden zu ſein. Dieſe Erklärung iſt mir wahrſcheinlicher, als die unten mitzutheilende des Libavius, wonach umgekehrt Zaffer aus Safran durch verdorbene Ausſprache entſtanden ſein ſoll. Das Erz, welches durch Röſten zu Zaffer wird, wurde indeß damals nicht Kobalt, ſondern, weil der Speiskobalt im Erzgebirge meiſt von Wismuth begleitet iſt, Wismutherz genannt, und wenn der Wismuth durch Ausſaigern getrennt war, hieß das Zurückbleibende Wismuthgrupen. Darauf bezieht ſich des Agricola Angabe in ſeiner (1529 zuerſt erſchienenen) Schrift Bermannus, wo er von dem Wismuth ſpricht: Torrere idem solent, atque ex ejus potiore parte metallum, e viliori pigmenti quoddam genus non contemnendum conficiunt. — Biringuccio in ſeiner Pirotechnia (1540) erwähnt bereits der Zaffera und ihrer Anwendung, um Glas blau zu färben, aber er wußte ebenſowenig, als Cardanus, Cäſalpinus, Porta und viele Andere bis gegen die Mitte des 17. Jahrhunderts, was dieſe Handelswaare eigentlich ſei; ſelbſt Libavius wußte es 1595 noch nicht, denn ſonſt hätte er ſich wohl in ſeiner zu jener Zeit erſchienenen Alchymia, wo er von der Nachahmung des Sapphirs ſpricht, nicht in der Art auf Porta bezogen, daß er nur ſagt: Porta quaedam Zapharam habet et vitrum; est terra quaedam coeruleo colore tingens vitrum. Doch hatte ſchon Agricola in dem worterklärenden Register zu ſeiner (1546 zuerſt erſchienenen) Schrift de re metallica darüber Aufklärung gegegeben, indem er ſagte: »Recrementum plumbi cinerei. (Wis-

muthſchlacke), »Zaffera, ſo blaw ferbet«; auch Matthesius hatte es in einer 1559 gehaltenen und 1578 veröffentlichten Predigt angedeutet, indem er vom Wismuth ſagt: »Am meiſten braucht man es zu Farben, denn man brennt eine ſchöne blawe Farbe aus Wismuthgraupen, — — ſolche nennen die Töpfer Saffranfarbe«; und Libavius ſelbſt ſagt in dem 1606 erſchienenen erſten Theile ſeiner Commentariorum Alchemiae: Recrementa (bismuthi) croceo colore placentia tinctoribus pictoribusque inserviunt, alicubi etiam reverberii furno exercitata in Lazurium figulorum vitrariorumque et similium transmutantur, titulo Zapharae (fors ex Germanorum safran, quo crocum indigetant) prostans. Genauere Angaben über die Bereitung der Zaffer machte Kunkel in ſeiner Glasmacherkunſt 1679. — Schmalte, mit Kobalt blau gefärbtes und fein gemahlnes Glas, heißt eigentlich smaltum, wie einige Schriftſteller des Mittelalters das deutſche Wort Schmelzglas lateiniſch ausdrückten.

Färbung d Glaſes mit K Zaffer.

Daß die blaufärbende Wirkung der Erze, die man zur Bereitung der Zaffer anwendet, auf dem Gehalt an einem eigenthümlichen Metall beruht, behauptete zuerſt Brandt *). In ſeiner Abhandlung über die Halbmetalle, welche ſich in den Schriften der Upſaler Akademie für 1735 findet, nennt er zuerſt auch den Kobaltkönig als dahin gehörig. Auf das gemeinſame Vorkommen des Wismuths und der Kobalterze Bezug nehmend, bemerkt er, man verwechſele meiſt beide mit einander, aber der metalliſche Antheil der Kobalterze ſei kein Wismuth; es ſei in den erſteren ein eigenthümliches Halbmetall enthalten, welches ſich mit Wismuth nicht legire und bei weitem ſtrengflüſſiger ſei; reines Wismuth könne dem Glaſe keine blaue Farbe geben, ſondern dies ſei dem Kobalt eigen; die Löſung des Wismuths in Scheidewaſſer oder Königswaſſer werde ſchon durch reines Waſſer weiß gefällt, während dies bei Kobaltſolution nicht der Fall ſei, mit welcher fixes Laugenſalz einen nach dem Ausſüßen dunklen, flüchtiges Laugenſalz einen rothen Niederſchlag gebe. In einer Abhandlung in den Schriften derſelben Akademie für 1742 beſchrieb Brandt eine neue Art des Vorkommens von

Erkenntniß d Kobalts als e eigenthümlich Metalls.

*) Georg Brandt war 1694 in der ſchwediſchen Provinz Weſtmanland geboren; er ſtudirte zu Upſala Chemie und Mineralogie, machte mehrere mineralogiſche Reiſen und wurde dann zum Vorſteher des chemiſchen Laboratoriums zu Stockholm und zum Bergrath ernannt. Er ſtarb 1768.

nntniß des lts als eines arbſtändlichen Metalls.

Kobalt; bisher hatte man daſſelbe immer in Begleitung von Arſenik angetroffen, Brandt zeigte jetzt, daß es auch arſenikfrei (als Kobaltkies) vorkomme. Er beſtätigte die große Strengflüſſigkeit des Kobaltmetalls, deſſen Magnetismus er bereits behauptete. Er widerlegte die Anſicht, daß die blaue Färbung der Schmalte auf der Wirkung von Eiſen und Arſenik beruhe. — Doch leitete noch J. F. Henckel *) in ſeinen »kleinen mineralogiſchen und chymiſchen Schriften« (1744) die färbende Eigenſchaft der Kobalterze von ihrem Eiſengehalt ab, und Lehmann in ſeiner Cadmiologia (1761—1776) handelte weitläufig von dem Farbenkobalt, ohne in ihm ein eigenthümliches Metall als weſentlichſten Beſtandtheil anzuerkennen; ja noch 1783 glaubten viele an die Wahrheit einer damals publicirten Nachricht, zu Wien habe man die Darſtellung von Kobalt aus Eiſen und Arſenik entdeckt, und bereite damit Schmalte. — Die Eigenthümlichkeit des Kobaltmetalls beſtätigte Bergman 1780; nach ihm arbeiteten über daſſelbe und ſeine Verbindungen vorzüglich Taſſaert (1798), Bucholz (1799), Richter (1800), Thénard (1802), Prouſt (1806) und mehrere andere Chemiker, mit ſehr verſchiedenen Reſultaten, namentlich in Beyg auf die Zahl der Verbindungen zwiſchen Kobalt und Sauerſtoff. Die beſtimmtere Feſtſetzung der Oxydationsſtufen dieſes Metalls gehört der neuern Zeit an.

obaltſaure.

Auch die Beobachtungen, welche auf die Exiſtenz einer Kobaltſäure ſchließen ließen, können hier nicht beſprochen werden; wohl aber iſt anzuführen, daß Brugnatelli 1798 die Exiſtenz einer beſonderen Kobaltſäure

*) Johann Friedrich Henckel, geboren 1679, lebte als Arzt zu Freiberg in Sachſen, widmete ſich hauptſächlich der Mineralogie, Metallurgie und Chemie, und wurde berühmt darin. König Auguſt II. von Polen ernannte ihn zum Bergrath. Er ſtarb zu Freiberg 1744. Von ſeinen Schriften ſind hier zu nennen: »Pyritologia oder Kießhiſtorie« (1725); »Flora saturnizans, die Verwandſchaft des Pflanzen- mit dem Mineralreich« (1722); »Kleine mineralogiſche und chymiſche Schriften« (1744). Dieſe wurden zuſammen in das Franzöſiſche überſetzt (Oeuvres de Mr. Henckel, traduits de l'Allemand; 1760). Seine Abhandlung de appropriatione (vergl. Theil II, Seite 305) erſchien 1727. Noch hat man von ihm mehrere kleinere Werke über ſächſiſche Mineralwaſſer, und mehrere Abhandlungen in den Schriften der deutſchen Naturforſcher. Nach ſeinem Tode wurde der von ihm hinterlaſſene »Unterricht in der Mineralogie« (1747) herausgegeben, und noch ſpäter ſeine Correſpondenz: »Mineralogiſche, chymiſche und alchymiſtiſche Briefe« (2 Theile 1792—1794).

in der Zaffer behauptete, und daß Darracq, Gehlen und Bucholz erkannten, die vermeintliche Kobaltſäure ſei nur Arſenikſäure.

Sympathet. Dinte

Die Kobalterze waren den früheren Chemikern deswegen auch intereſſant, weil ſich aus ihnen ſympathetiſche Dinten bereiten laſſen; über die letzteren wollen wir hier einige genauere Angaben zuſammenſtellen.

Unter ſympathetiſcher Dinte verſtand man jede Feuchtigkeit, mit der ſich unſichtbare Schriftzüge ziehen laſſen, die nach Belieben durch chemiſche Kunſtgriffe gefärbt gezeigt werden können. Das älteſte Kunſtſtück dieſer Art beruht auf der Schwärzung von Schriftzügen, die mit eſſigſaurem Blei gemacht ſind, durch ein Decoct von Auripigment mit Kalk; es iſt bereits (Seite 134 f.) angeführt worden, daß daſſelbe zuerſt 1653 durch Borel veröffentlicht wurde. Die beiden hier angewandten Flüſſigkeiten wurden zuerſt aquae magneticae e longinquo agentes genannt, ſpäter ſympathetiſche Dinten. Man giebt an, dieſer letztere Ausdruck ſei durch le Mort eingeführt worden, weil in einer Sammlung chemiſcher Vorſchriften, die 1684 als Collectanea chymica Leydensia erſchienen, auch atramentum sympatheticum nach le Mort zu machen gelehrt wird. Aber ſchon in der Ausgabe von 1681 des Cours de chymie von N. Lemery werden die beiden genannten Flüſſigkeiten als encres appellées sympathiques beſchrieben (und die Wirkung als auf einer Präcipitation und Reduction des Bleies beruhend erklärt).

Allmälig wurden noch andere ſympathetiſche Dinten bekannt, wie denn z. B. Homberg in einem vor der Pariſer Akademie 1698 über dieſen Gegenſtand gehaltenen Vortrag außer Bleieſſig und Schwefelleber auch Gold- und Zinnſolution, Spießglanzlöſung und antimoniaſiſche Schwefelleber, und geiſtige Roſentinctur und verdünnte Vitriolſäure als ſympathetiſche Dinten anführte. Der aus dem Kobalt entſtehenden, die durch Erwärmung ſichtbar werden oder die Farbe verändern, geſchieht zuerſt Erwähnung in der ſchon einmal (Seite 88) angeführten alchemiſtiſchen Schrift: »Schlüſſel zu dem Cabinet der geheimen Schatzkammer der Natur« von D. I. W., deſſen Verfaſſer der Gothaiſche Leibarzt Jacob Waitz geweſen ſein ſoll. Hierin wird angegeben, wenn man die (kobalthaltige) Wismuthminer mit Salmiak ſublimire und den Rückſtand mit deſtillirtem Eſſig auskoche, ſo erhalte man nach der Abdunſtung ein Salz, das in der Wärme grasgrün, bei dem Erkalten aber himmelblau, violett und endlich roſenfarben werde. Koche man

ſympathetiſche Dinte.

das Wismutherz mit deſtillirtem Eſſig, etwas Salz, Salpeter und Alaun, ſo lange bis der Eſſig roſenfarben werde, und dunſte man dann gelinde bis zur Saftconſiſtenz ein, ſo ſehe das Präparat in der Wärme grasgrün an, und gehe bei dem Erkalten durch himmelblau und violett in die Roſenfarbe über. Neues Erwärmen bringe dieſelbe Aufeinanderfolge der Farben hervor. Auch wenn man das Erz in Scheidewaſſer löſe, Kochſalz zur Solution ſetze und zur Trockne abdunſte, oder wenn man das Erz mit Glauberſalz ſchmelze, den Rückſtand mit Salzſäure ausziehe und zur Trockne bringe, erhalte man ein Salz, das in der Kälte roſenfarben, in der Wärme grün ſei.

Dieſe Verſuche wurden wenig beachtet und die angezeigten Farbenveränderungen erſt allgemeiner bekannt, als Hellot in den Pariſer Memoiren für 1737 die Eigenſchaften der Kobaltſolution als einer neuen ſympathetiſchen Dinte beſchrieb. Er wurde dadurch zur Unterſuchung veranlaßt, daß 1736 ein Künſtler aus Stolberg in Paris ein Salz zeigte, das in der Kälte roth, in der Wärme blau war, und das er aus einer minera marchasitae von Schneeberg, die zur Schmaltebereitung diene, gezogen haben wollte. Hellot bearbeitete viele Erze, um dieſes Salz zu erhalten; er fand, daß die Löſung in Salpeterſäure nur dann Schriftzüge giebt, welche in der Wärme grün werden, wenn man ein ſalzſaures Salz, das ſeine Säure leicht abgiebt, zugeſetzt hat, und daß die Löſung in Salzſäure dieſelbe Eigenſchaft hat. Er bemerkte, der Theil des Kobalterzes gebe wohl der ſympathetiſchen Dinte die Farbe, welcher auch das Glas bei der Schmaltebereitung blau färbe, allein er behauptete auch, man erhalte dieſe Dinte beſſer aus wismuthhaltigen Kobalterzen, als aus reinen.

Nach dem Bekanntwerden von Hellot's Arbeit wurde in Deutſchland (noch 1737) angekündigt, ſchon vor ſechs Jahren habe Profeſſor Teichmeyer zu Jena dieſe ſympathetiſche Dinte gekannt und in ſeinen Vorleſungen gezeigt. — Ob die Entdeckung derſelben ſchon früher von einem Franzoſen in Anſpruch genommen wurde, oder ob folgende Note, welche ſich in der Sammlung von Fr. Hoffmann's Schriften unter ſeiner, 1732 erſchienenen, Dissertatio de acido vitrioli vinoso findet, erſt ſpäter zugeſetzt wurde, kann ich nicht entſcheiden. In der Diſſertation ſelbſt ſteht, der Aether ſei auch dienlich ad extractionem variegati et mutabilis ex minera wismuthi parati coloris (des ſalzſauren Kobalts?); die Anmerkung dazu lautet: Hoc sal ex minera wismuthi paratum jam per aliquot lustra laboratoriis germanis innotuit, unde ejus inventionem externi (prout

nnullis ipsorum solenne est) nullo jure sibi vindicare poterunt; nn wird richtig angegeben, das Salz ſei ſchwach röthlich und werde bei esmaligem Erhitzen grün. — Uebrigens hielt man ſtets noch den Wis- uth für mitwirkend an der Entſtehung der Färbung; Pott ſagt 1739 in ner Collectio observationum chymicarum, aus der minera bismuthi rde die ſympathetiſche Dinte erhalten. 1744 zeigte der würtembergiſche ibarzt Joh. Albr. Gesner in ſeiner historia cadmiae fossilis metalli- e sive cobalti, daß nicht der Wismuth, ſondern nur der Kobalt dieſe inte gebe.

Nickel. Frühere Bedeutung dieſes Wortes.

Die am früheſten bekannte Verbindung des Nickels war der Kupfer- kel, deſſen zuerſt von Hiärne 1694 erwähnt wird. Seiner Farbe wegen rde dieſes Mineral zuerſt für ein Kupfererz gehalten, und die Vergeblich- t der Bemühungen, aus ihm dieſes Metall zu gewinnen, ließ ihm den men beilegen (Nickel wird in der niederen Sprache einiger Gegenden utſchlands als Schimpfwort gebraucht). Doch erhielt ſich bei vielen Me- lurgen und Mineralogen die Anſicht, der Kupfernickel ſei eine Kupferver- dung. Dies glaubte z. B. J. H. Link in einer Abhandlung über den balt in den Philosophical Transactions für 1726 (er hielt den Kupfer- kel für Kobalterz, dem Kupfer beigemiſcht ſei, wie man aus der grünen rbe der ſalpeterſauren Löſung erſehen könne), Cramer in ſeinen Ele- ntis artis docimasticae (1739), Henckel, der das fragliche Mineral ch lieber zu den Kobalterzen rechnen wollte, und mehrere Andere, nament- Linné (welcher es für Kupfer, das durch Arſenik vererzt ſei, hielt). allerius bezeichnete den Kupfernickel als kupferrothes Kobalterz, das aus balt, Eiſen und Arſenik beſtehe.

Erkenntniß d Nickels als ei eigenthümlich Metalls.

In den Abhandlungen der Stockholmer Akademie für 1751 gab Cron- dt die Unterſuchung einer Erzart von den Kobaltgruben in Helſingland. verwittere dieſe an der Luft mit grünem Beſchlag, woraus man einen n- ſo gefärbten Vitriol in langen Kryſtallen erhalten könne. Dieſer Vi- l laſſe beim Erhitzen einen grauen Kolkothar, aus welchem man ein gelb- es, im Bruche weißes, hartes und ſpröde Metall gewinnen könne. Der talliſche Antheil des Vitriols gebe mit Borax ein braunes Glas. Das s enthalte Eiſen und Kobalt, aber außerdem ein neues Halbmetall, deſſen

Erkenntniß des Nickels als eines eigenthümlichen Metalls.

Auflöſung in Scheidewaſſer mit fixem Alkali einen weißlich grünen Niederſchlag gebe, welcher kein Kupfer enthalte. — In den Abhandlungen derſelben Akademie für 1754 theilte Cronſtedt weiter mit, das neue Halbmetall komme am reichlichſten in dem Kupfernickel vor, in Beziehung auf welches Mineral er das Metall ſelbſt Nickel nennen wolle. In dem Kupfernickel von Freiberg fand er Arſenik, Nickel, Schwefel und Eiſen. Er zeigte auch, daß die ſogenannte Speiſe, welche bei der Schmaltebereitung ſich an dem Boden der Hafen abſetzt, größtentheils aus Nickel beſtehe, mit Kobalt, Eiſen, Schwefel und Arſenik vereinigt, und daß ſie keineswegs, wie man damals ſich techniſch ausgedrückt habe, ein verbrannter Kobalt ſei, der ſeine Seele verloren habe. Nickel verbinde ſich leicht mit Schwefel; ſelbſt der Nickelkalk vereinige ſich damit; die Verbindung ſei gelb und werde durch Erhitzen in einen Kalk verwandelt. Kupfer gebe mit Nickel ein hartes, weißes Metall, in welchem ſich das Kupfer leicht durch die grüne Färbung, die es dem Borarglas mittheile, und durch die Fällung mittelſt Zink und Eiſen nachweiſen laſſe. Solchergeſtalt (da Kupfernickel und metalliſches Nickel dieſe Reactionen nicht zeigen) ſei zu bezweifeln, ob der Kupfernickel Kupfer in ſolcher Menge enthalte, um davon den Namen zu führen, und ob die charakteriſtiſchen Eigenſchaften des Nickels von einer Beimiſchung von Kupfer abzuleiten ſeien. Das Nickel ſei alſo keine Legirung, ſondern ein eigenthümliches Halbmetall.

Cronſtedt's Anſicht wurde von vielen Chemikern angenommen; mehrere indeß beharrten dabei, im Kupfernickel ſei Kupfer enthalten, aber kein neues Metall. So z. B. meinte Sage in ſeinen Elements de mineralogie docimastique (1772), der Kupfernickel beſtehe aus Eiſen, Kupfer, Kobalt und Arſenik, und Monnet behauptete in ſeinem Traité de la dissolution des métaux (1775), was man als Kobaltmetall und Nickelmetall anſehe, ſei weſentlich ein und daſſelbe eigenthümliche Metall, Kobalt ſei Nickel, der mit Eiſen und Arſenik vereinigt ſei. 1775 erſchien Bergman's Arbeit über das Nickel, durch welche dargelegt wurde, daß Cronſtedt das reguliniſche Metall nur in ſehr unreinem Zuſtande erhalten habe; auch von dem Metall, welches er mit großer Ausdauer gereinigt hatte, glaubte Bergman, es ſei noch nicht ganz rein, da es vom Magnet gezogen wurde, was ihn auf einen Eiſengehalt ſchließen ließ. Bergman hielt das Nickel für ein dem Eiſen ſehr ähnliches Metall, welches man aber doch als ein eigenthümliches betrachten müſſe. In dieſer Arbeit wird auch bereits des

abgestumpften quadratischen Pyramiden krystallisirenden Nickelvitriols wähnt.

Nach Bergman wurde die Eigenthümlichkeit des Nickels selten mehr läugnet. Deyeux berichtete zwar noch 1799 an das Pariser Nationalstitut über eine von Leblanc eingereichte Abhandlung, worin diese Eigenümlichkeit wieder bestritten wurde, aber durch mehrere Chemiker, namenth Proust (1803 und 1806), Richter (1804), Tupputi (1811) u. A. urden alle Zweifel darüber beseitigt und die Verbindungen des Nickels genuer erforscht.

Nickel in meteorischem (südamerikanischem) Eisen fand zuerst Proust 799. (J. C. F. Meyer in Stettin hatte schon 1777 wahrgenommen, ß bei der Behandlung des sibirischen [Pallas'schen] gediegenen Eisens it Schwefelsäure eine grüne Solution entstand, welche sich mit Salmiakist blau färbte.) Nickel im Meteoreisen.

Lange Zeit wußte man in Europa von dem Nickel keine nützliche Anndung zu machen. Cronstedt versuchte 1754, das Nickeloxydul in der lmalerei anzuwenden, fand es aber nicht besonders brauchbar. Noch 1824 b Thénard in seinem Traité de chimie an, von dem Nickel mache an keinen Gebrauch. Doch hatte schon 1776 Engeström gefunn, daß die in China zur Anfertigung von Geräthschaften gebräuchliche talllegirung, welche unter dem Namen Packfong *) ausgeführt wurde, Kupfer, Nickel und Zink bestehe. Seit der Mitte des vorigen Jahrnderts verarbeitete man bei Suhl im Hennebergischen eine weiße Metallschung unter dem Namen Weißkupfer, die man aus alten, zu Kupferten gehörigen Schlacken darstellte, und von welcher erst 1823 ermittelt rde, daß sie aus Kupfer und Zink bestehe. Um diese Zeit erhielt die Fabikation des Argentans oder Neusilbers größere Verbreitung. Argentan oder Neusilber.

Wenn den Uebersetzungen der Schriften des alten Testaments Veranen zu schenken ist, war das Kupfer (welches oft als Erz bezeichnet wird) Kupfer.

*) Packfong ist verderbt aus dem chinesischen Pack-Tong, welches weißes Kupfer bedeutet. Tong-Pack (Tomback) bedeutet wohl ganz dasselbe, wurde aber von den Europäern statt auf Weißkupfer sogleich auf Messing bezogen, wie denn irriger Gebrauch von ausländischen Namen für Metalle und Metalllegirungen nicht selten war.

Kupfer. den Iſraeliten wohlbekannt; ſchon vor der Sündfluth ſogar war nach Moſes Tubalkain geſchickt im Bearbeiten des Erzes. In der That iſt das Kupfer allen ſeinen Eigenſchaften nach dasjenige Metall, welches vorzugsweiſe frühe bearbeitet werden konnte, da es im gediegenen Zuſtande vorkommt, nach dem Schmelzen ſogleich hämmerbar und dehnbar iſt, und durch Zuſatz anderer Metalle einen beträchtlichen Grad von Härte annehmen kann. Auch waren in dem Alterthume — wie die Zeugniſſe gleichzeitiger Schriftſteller und Antiquitäten, die ſich bis auf unſere Zeit erhalten haben, ausweiſen — viele Geräthſchaften von Kupfer oder Erz, welche ſpäter, nachdem die Gewinnung und Bearbeitung des Eiſens ſich vervollkommnet hatte, allgemein aus dem letzteren Metall angefertigt wurden; ſo werden die Helden des Trojaniſchen Krieges als mit ehernen Waffen ausgerüſtet geſchildert, und ſelbſt für Geräthſchaften des Ackerbaues und für Handwerkszeug ſcheint Erz (Kupfer oder eine Legirung deſſelben), und nicht Eiſen, damals das gebräuchlichere Material geweſen zu ſein. (Apud antiquos priore aeris quam ferri cognitus usus; aere quippe primi proscindebant terram, aere certamina belli gerebant, äußert ſich auch Iſidorus im Anfange des 7. Jahrhunderts.) Der Zuſtand der metallurgiſchen Kenntniſſe der Völker des Alterthums läßt ſich dem der amerikaniſchen Völkerſchaften im 16. Jahrhundert vergleichen, bei welchen auch die Bearbeitung des Eiſens faſt unbekannt war, Waffen und ähnliche Gegenſtände aber aus Erz angefertigt wurden.

Schon oben (Seite 113) wurde darauf aufmerkſam gemacht, wie χαλκός und aes ſowohl Kupfer als Meſſing bedeuten; jedenfalls aber gingen beide Bezeichnungen früher auf Kupfer, als auf Meſſing, da die Bereitung des letzteren die Kenntniß des Kupfers vorausſetzte. Plinius wirft die zwei Bedeutungen von aes zuſammen; er ſagt: aes fit e lapide aeroso, quem vocant cadmiam, was auf Meſſing zu gehen ſcheint, und gleich darauf: fit et ex alio lapide, quem chalcitem vocant in Cypro, ubi prima fuit aeris inventio, was ſich wohl auf Kupfer bezieht. Dieſes nannten die Römer aes cyprium, ſpäter nur cyprium, und daraus wurde endlich cuprum. Einer andern Gegend ſchrieben die Griechen die Entdeckung des Kupfers zu; Solinus, welcher ſpäter als Plinius lebte, giebt an, zu Chalcis in Euboea ſei zuerſt Kupfer gefunden worden, und von dem Namen dieſer Stadt ſoll die griechiſche Bezeichnung für Kupfer und Erz, χαλκός, abgeleitet ſein.

Aus der ſpäteren Zeit haben wir über die Erkenntniß des metalliſchen

Kupfers hier nur wenig anzuführen. Geber machte bereits in seiner Summa perfectionis magisterii darauf aufmerksam, daß das Kupfer von sauren Flüssigkeiten leicht angegriffen wird: in hoc tamen vitium habet (Venus), quoniam livescit de facili et infectionem ex aëre, acribus et acutis suscipit. Diese Eigenschaft des Kupfers, mit Säuren und mit anderen Metallen leicht Verbindungen einzugehen, ließ es bei den Alchemisten auch als meretrix metallorum benannt werden. — Geber's und Becher's Ansichten über die Zusammensetzung des Kupfers habe ich im III. Theile, Seite 98 und 110, erwähnt; über ihre irrigen Meinungen ist sich weniger zu wundern, als darüber, das Winterl 1787 angab, einen Kupferkalk in Nickel und Reißblei zerlegt zu haben, und daß derselbe Chemiker 1789 behauptete, das Kupfer bestehe aus Nickel, Reißblei, Kieselerde und einem flüchtigen Stoffe. — Vom Cementkupfer spricht zuerst Basilius Valentinus; im ersten Buche seines letzten Testaments sagt er: »Das Cement oder Laugen zu Schmölnitz in Ungarn, das zerfrißt das Eisen zu Schlich, und so man denselben Eisenschlich aus dem Trog wieder herausnimmt, so ist es gut ♀« (Kupfer). Mehreres über die Fällung des Kupfers durch Eisen werde ich weiter unten anführen. — Die erste Angabe über einen Kupfergehalt von Pflanzenasche rührt von Bucholz (1816) her. Kupfer.

Von den Eigenschaften des Kupfers wurden früh erkannt, und dienten zum Theil bald als Anhaltspunkte zur Erkennung dieses Metalls, die Färbung, welche es verkalkt dem Glase mittheilt, die blaue Färbung, welche Salmiakgeist davon erhält, und die Präcipitation durch Eisen.

Von Demokrit von Abdera (im 5. Jahrhundert vor Chr.) sagt Seneca, er habe die Kunst verstanden, Smaragde nachzuahmen, aber ohne anzugeben, wie. Theophrast (um 300 vor Chr.) berichtet in seiner Schrift über die Steine, dasjenige Glas sei besonders ausgezeichnet, welchem Kupfer zugemischt sei, denn es habe dann eine Verschiedenheit in der Farbe. Diodor, im 1. Jahrhundert vor Chr., giebt an, in den Kupferschmieden mache man Smaragde. Plinius sagt, das Glas werde mit Zusatz von Kupfer bereitet; die Massen, welche da entstehen, seien colore pingui nigricantes, und sie werden dann wieder geschmolzen und gefärbt (heißt dieses: mit anderem Glas zusammengeschmolzen, so daß durch die Verdünnung die grüne Farbe deutlicher hervortritt, oder: durch Anräuchern, Desoxydiren, roth gefärbt?). Die Analyse von antikem grünen Glase hat es außer Zwei- Färbung des ses durch Ku

ung des Glaſes durch Kupfer.

fel geſetzt, daß es mittelſt Kupferoxyds gefärbt wurde. — Bei den erſten abendländiſchen Alchemiſten wird nur ſehr verſteckt angedeutet, daß Glas durch Kupfer grün gefärbt werden kann. Raymund Lull ſchreibt in ſeinem Compendio animae transmutationis artis metallorum vor, wenn man exmiraldum (emeraude, Smaragd) machen wolle, ſei aqua terrestris cupri und aqua aerea cupri anzuwenden. Baſilius Valentinus ſagt in ſeinen Gedichten von den Eigenſchaften der ſieben Planeten, der Smaragd ſei der Venus (dem Kupfer) eigen, und in der Abhandlung von den natürlichen und übernatürlichen Dingen: »In dem Schmaragd iſt der Sulphur Veneris«. Im 16. Jahrhundert wird die Anwendung des Kupferkalkes zur grünen Färbung des Glaſes von Allen gelehrt, die über die Nachahmung der Edelſteine ſchrieben.

Rothes Glas, mittelſt Kupferoxydul, färbten die Alten gleichfalls. Plinius beſpricht ein rubens vitrum atque non translucens, haematinon (blutroth) appellatum, welches ein ſo zubereitetes Glas geweſen zu ſein ſcheint. Auch iſt in antikem rothen Glaſe der Gehalt an Kupfer durch die Analyſe nachgewieſen, neben Eiſen, deſſen Zuſatz (um das Oxydiren des Kupfers zu Oxyd zu verhüten) damals alſo ſchon als nützlich erkannt worden war. Neri, im Anfange des 17. Jahrhunderts, lehrte Kupfer calciniren, um mittelſt deſſelben Glas roth zu färben; auch er ſchrieb vor, Eiſenfeile, Eiſenhammerſchlag und andere desoxydirende Subſtanzen zuzuſetzen, damit die rothe Farbe ſchön erſcheine. Kunkel ſagt in ſeinem Laboratorio chymico: »Man ſetze den« (mit Alkali) »geſchmolzenen Kießlingen nur ♀« (Kupfer) »zu, und laſſe ſie mit dem Sale Tartari ſchmelzen, ſo wird man finden, daß dieſes ſogenannte Vitrum eine Röthe an ſich nimmt«. Später kam die Kunſt, mittelſt Kupferoxydul rothes Glas zu bereiten, faſt ganz in Vergeſſenheit; von einigen Künſtlern wurde berichtet, ſie könnten rothes Glas auch ohne Goldpurpur bereiten, und der bekannte Metallurg und Mineralog Ferber theilte 1773 in ſeinen »Briefen aus Wälſchland« mit, die ſchönſten rothen Stifte zu Moſaikarbeiten habe zu Rom früher nur Ein Künſtler, Namens Mathioli, und zwar aus einer Kupferſchlacke, darſtellen können; aber im Allgemeinen betrachtete man die Kunſt, rothes Glas ohne Zuſatz von Gold hervorzubringen, als verloren gegangen. Erſt von 1828 an, wo Engelhardt's Löſung einer über dieſen Gegenſtand von dem Berliner Gewerbverein geſtellten Preisaufgabe publicirt wurde, iſt das Verfahren, Glas mit Kupferoxydul roth zu färben, wieder allgemein bekannt.

Die Fällung des Kupfers durch Eisen finde ich zuerst bei Basilius Valentinus erwähnt. Bald berichtet er einfach das Factum (vergl. Seite 161), und drückt sich dann selbst ganz richtig aus, Eisen fälle Kupfer (vergl. die Theil II, Seite 292 angeführte Stelle, wo ♂ bekanntlich Eisen, ♀ Kupfer bedeutet), bald betrachtet er den Vorgang als auf einer wahren Metallverwandlung beruhend, wie er denn im Triumphwagen des Antimonii von einer aus (kupferhaltigem) Vitriol gewonnenen Lösung sagt: »Diese Solutio, dünn Eisenlamellen darinnen gesotten, transmutirt Martem wahrhaftig in Venerem«, und in dem ersten Buch seines letzten Testaments, wo er die Bildung des Cementkupfers als auf einer bloßen Färbung des Eisens beruhend ansieht: »Es kann aus dem Eisen ein ♀ werden, wie dann das natürlich geschieht, da ihm eine solche metallische Farbe eine scharfe Lauge in Ungarn einbringt, daß das beste Kupfer daraus wird; doch behält es die Gläsigkeit« (Härte, Sprödigkeit) »noch, wiewohl sie von der Farbe etwas ist getrucket worden durch die mercurios corporum«. Dieser Irrthum ist bei Basilius um so auffallender, da er von manchem Vitriol ganz gut wußte, daß Kupfer bereits in ihm enthalten ist (vergl. unten schwefelsaures Kupferoxyd). — Solche Ansichten, daß gewisse Wasser, in welchen man einen Gehalt an Kupfer nicht kannte oder leugnete, das Vermögen haben, Eisen in Kupfer zu verwandeln, erhielten sich aber lange. So führt Paracelsus in seinem Tractat de tinctura physicorum als einen Beweis für die Möglichkeit der Transmutation der Metalle an, daß bei Zips in Ungarn Brunnenwasser Eisen in Kupfer verwandle. So erklärt Libavius in dem II. Theil seiner Commentariorum Alchemiae diese Verwandlung als auf dem Umstande beruhend, daß zu den Elementen des Eisens noch Schwefel trete, wodurch die Mischung des Kupfers entstehe: notum est ex ferro fieri cuprum, per augmentum vitriolati sulphuris. Könne man diesen zugesetzten Schwefel wieder abscheiden, so müsse wieder Eisen entstehen: si jam hoc cuprum spolietur, redibit natura ferri. Uebrigens sah er die Verwandlung des Eisens in Kupfer für eine ganz ähnliche Sache an, wie die Verwandlung des Eisens in Stahl (vergl. Seite 141). Selbst nachdem van Helmont richtig behauptet hatte, Kupfer präexistire da schon, wo es durch Eisen ausgeschieden werde, und nachdem auch Angelus Sala dieselbe Wahrheit vertheidigt hatte, waren noch Viele, die an der alchemistischen Erklärung festhielten. Dieser Erklärung gemäß faßte 1664 Wedel in Jena die Erscheinung auf, welcher damals auf Befehl seines Landesherrn nach

Fällung des Kupfers durch

Ungarn ſchreiben mußte, um über die wunderbare Transmutation des Eiſens zu Kupfer nähere Nachricht einzuholen, und noch 1690 führte der Helmſtädter Profeſſor der Chemie Stiffer die Bildung des Cementkupfers als einen Beweis für die Möglichkeit der Metallverwandlung an. So langſam wurde die richtigere Auffaſſung des Vorganges angenommen. Uebrigens zeigte auch Boyle, daß Kupfer aus ſeinen Löſungen durch Zink (in ſeiner History of Fluidity and Firmness, 1661) und durch Eiſen (in ſeiner Abhandlung of the mechanical causes of chemical precipitation, 1675) metalliſch gefällt werde, und erklärte den Vorgang dahin, daß das Auflöſungsmittel hier ein aufgelöſtes Metall fallen laſſe, um das fällende aufzunehmen.

ung des Ammoniaks durch Kupfer.

Schon die Alten ſcheinen die Färbung von Körpern, die flüchtiges Laugenſalz enthalten, durch Kupfer wahrgenommen zu haben; wo Dioskorides von dem als *ιός* (Grünſpan) bezeichneten Körper redet, welcher Name mehreren ſehr verſchiedenen Kupferverbindungen beigelegt wurde, ſagt er, wirkſam ſei dieſer Körper auch, und von ſchöner Farbe, wenn er aus Kupfer, altem Urin und Eſſig bereitet ſei. Die erſte beſtimmte Beobachtung über die blaue Färbung des Ammoniaks mit Kupfer theilte aber Libavius in ſeiner Schrift de judicio aquarum mineralium (1597) mit: Kalkwaſſer, worin Salmiak gelöſt ſei, färbe ſich in Berührung mit Meſſing blau (aqua calcis, in qua sal ammonius solutus sit, caeruleo colore tingitur super orichalco). Auf die Löslichkeit des Kupfers in flüchtigem Laugenſalze machte dann wieder Boyle in ſeinen Experimentis et considerationibus de coloribus (1663) aufmerkſam, und zeigte in dem zweiten Theile ſeiner Schrift on the usefullness of experimental philosophy (1671), daß ſich dieſe Erſcheinung als eine Reaction auf Kupfer benutzen laſſe. Auch Glauber in ſeinen Furnis novis philosophicis (1648) theilte mit: »wenn man calcem Veneris, welcher durch Ausglühen und Ablöſchen gemachet, damit (mit spiritu urinae) übergeußet, zeucht er in einer Stund eine ſchöne blawe Farbe daraus«, und gab auch an, die geſättigte Löſung ſetze an einem kalten Orte einen »himmelblawen Vitriol« ab, »welcher in kleiner Dosi ſtarke Vomitus machet«. Daß bei der Auflöſung des Kupfers in Ammoniak zu einer blauen Flüſſigkeit Luft abſorbirt wird, nahm bereits Boyle wahr, und er gab auch in den Philosophical Transactions für 1675 an, daß eine farbloſe Auflöſung des Kupfers in Salmiakgeiſt ſich an der Luft blau färbt. Sein Landsmann Slare ſuchte in derſelben Zeitſchrift 1693

dieſe Farbenveränderung aus dem Zutritt von Salzen aus der Luft zu erklären.

Das Oxydiren des Kupfers durch Glühen iſt ſeit langer Zeit in An- Oxyde des Ku
wendung. Dioskorides ſagt, gebranntes Kupfer, κεκαυμένος χαλκός, ſei gut, wenn es roth ſei und bei dem Reiben ein zinnoberrothes Pulver gebe; das ſchwarze ſei zu ſtark gebrannt. Es werde aus alten Schiffsnägeln bereitet, und zwar brennen es Einige in einem irdenen Geſchirre mit Schwefel und Salz geſchichtet, Andere mit Alaun, Andere ohne allen Zuſatz, aber ſehr lange; Einige brennen es auch, nachdem ſie es mit Eſſig befeuchtet haben. Der Kupferhammerſchlag heißt bei Dioskorides ἄνθος χαλκοῦ (flos aeris, Kupferblüthe); er ſei leicht zu zerkleinern und zerrieben roth; er dürfe keine Kupferſpäne enthalten, mit welchen er verfälſcht werde. Er werde bereitet, indem man auf glühendes (eben ausgeſchmolzenes) Kupfer Waſſer gieße, durch die plötzliche Verdichtung und Zuſammenziehung werde die beſagte Kupferblüthe gleichſam ausgeſpien und blühe aus (ὑπὸ τῆς αἰφνιδίου πυκνώσεως καὶ συναγωγῆς ὥσπερεί ἐκπτύεται καὶ ἐπανθεῖ τὸ προειρημένον). Von dieſem bei raſcher Abkühlung des glühenden Kupfers freiwillig ſich ablöſenden Kupferhammerſchlag wird von Dioskorides der bei dem Hämmern des Kupfers abfallende als λεπὶς χαλκοῦ (squama aeris, Kupferſchuppe) unterſchieden, welche aus den Kupferſchmieden von Cypern komme; diejenige ſei zu verwerfen, welche von ſchlechtem und von weißem Kupfer herrühre; gut ſei die, welche roth ſei und mit Eſſig angefeuchtet Grünſpan gebe. — In gleicher Weiſe äußert ſich Plinius über das calcinirte Kupfer. — Auch Geber kannte die Calcination des Kupfers, und erklärte den Vorgang als auf einer Verbrennung der ſchwefligen Theile des Kupfers beruhend (exposita ad ignitionem Veneris lamina, flammam dabit sulphuream, et squamam in superficie sua causabit pulverisabilem, et illud ideo, quoniam ex propinquioribus ejus partibus faciliorem sulphuris necesse est combustionem fieri, ſagt er in der Summa perfectionis magisterii).

Schon bei mehreren Chemikern aus dem Ende des Zeitalters der phlogiſtiſchen Theorie iſt zwar von mehr oder minder verkalktem Kupfer die Rede, aber ohne daß in ihren Ausſagen ein Beweis für die Kenntniß verſchiedener Oxydationsſtufen dieſes Metalls liegt. Erſt Prouſt zeigte, daß außer dem ſchwarzen Kupferoxyd, welches in den gewöhnlichen Kupferoxydſalzen enthalten iſt, noch eine niedrigere Oxydationsſtufe dieſes Me-

r des Kupfers. talls exiſtire; er fand dies bei ſeinen Unterſuchungen über das Zinn, welche 1798 und 1799 in verſchiedenen Auszügen, 1800 vollſtändig veröffentlicht wurden; indem er Zinnchlorür auf ſchwefelſaures, ſalpeterſaures, ſalzſaures, eſſigſaures oder kohlenſaures Kupferoxyd einwirken ließ, erhielt er Kupferchlorür, und er erkannte, daß dieſer Körper, als ſalzſaures Kupfer betrachtet, ein neues Oxyd des Kupfers von niedrigerem Sauerſtoffgehalt einſchließe. Dieſes neue Oxyd lehrte er durch Erhitzen des Kupferchlorürs mit Kali darſtellen, und entdeckte an ihm, daß es in Berührung mit Schwefelſäure oder ſchwacher Salpeterſäure in höheres Oxyd und metalliſches Kupfer zerfällt, auch daß ſeine Auflöſung in Ammoniak farblos iſt, und an der Luft ſich durch Bildung des höheren Oxyds bläut. — Als natürlich vorkommendes Kupferoxydul erkannten Chenevix 1802 das Rothkupfererz aus Cornwall (er beſtimmte die Zuſammenſetzung dieſes Oxyduls richtiger, als dies durch Proust geſchehen war) und Klaproth 1807 das aus Sibirien. — Kryſtalle von rothem Kupferkalke (Kupferoxydul), welche ſich an den Bruchſtücken einer unter Waſſer gefundenen kupfernen Statue gebildet hatten, beſchrieb ſchon Sage in den Pariſer Memoiren für 1778.

Den Niederſchlag aus Kupferlöſung durch Weinſteinſalz (kohlenſaures Kali) ſtatt des Grünſpans zum Malen anzuwenden, rieth Glauber in ſeiner Explicatio miraculi mundi (1656). Die Bildung dieſes Niederſchlags benutzte als eine Reaction auf Kupfer Tachenius; in ſeinem Hippocrates chymicus (1666) behauptete er, das venetianiſche Roſenwaſſer, an dem man brechenerregende Wirkung wahrgenommen hatte, verdanke dieſe Eigenſchaft einem Gehalt an Kupfer, welcher ihm von den kupfernen Deſtillationsgeräthſchaften zukomme; um es nachzuweiſen, habe man nur einiges Alkali zuzuſetzen, wo ein grüner Niederſchlag entſtehe, den man zu Kupfer reduciren könne. — Daß die grünen Niederſchläge, welche man bei unvollſtändiger Fällung von Kupferoxydſalzen mit Kali erhält, baſiſche Salze ſind, erkannte Proust 1799, und er behauptete bereits, daß der blaue Niederſchlag, der bei vollſtändiger Fällung entſteht, Kupferoxydhydrat ſei, was Berthollet noch 1803 beſtritt, in der Meinung, auch der blaue Niederſchlag ſei ein baſiſches Salz.

r die Chryſocolla der Alten. Hier iſt auch Einiges über die Chryſocolla der Alten zu ſagen, unter welcher Bezeichnung die verſchiedenartigſten Körper zuſammengefaßt wurden. Chryſocolla (von χρυσός, Gold, κολλάω, verbinden) bedeutet urſprünglich

eine Subſtanz, welche bei dem Löthen des Goldes angewandt wurde, und namentlich einen Körper, der aus Urin bereitet wurde (ſo giebt Strabo an, Chryſocolla werde aus Kinderurin dargeſtellt), alſo ein (phosphorſäurehaltiges) Harnſalz. Dieſes färbt ſich bei dem Löthen des Goldes mit Kupfer oder einer Kupferlegirung blaugrün, und dieſer Umſtand wohl ließ die Bezeichnung Chryſocolla übertragen auf blaugrüne oder grüne Körper überhaupt, von welchen man erkannte, daß ſie in beſtimmter Beziehung zum Kupfer ſtehen (bei dem damaligen Zuſtande der chemiſchen Kenntniſſe iſt wohl kaum zu ſagen, daß man in allen als Chryſocolla benannten Subſtanzen wirklich einen Kupfergehalt erkannt habe). Aus einer ſolchen Uebertragung dieſes Namens mußte aber nothwendig eine große Confuſion hervorgehen. So ſagt Theophraſt (um 300 vor Chr.) in ſeiner Schrift περὶ λίθων (über Steine), indem er gar auch noch die Bezeichnungen Chryſocolla und Smaragd zuſammenfaßt, daß Viele glauben, dieſe beiden Mineralien ſeien einerlei Art, denn der Smaragd vereinige das Gold ebenſo gut als die Chryſocolla, und man wende die kleineren Smaragde auch zum löthen an. Von dem, was er hier Smaragd nennt, giebt er als einen Fundort die Inſel Cypern an, und von der Chryſocolla ſagt er, ſie finde ſich vorzüglich, wo Kupfergruben ſeien. Es iſt alſo wohl Malachit gemeint. — Die eigentliche Chryſocolla wird bei Dioskorides als Grünſpan (ἰός) genannt; er ſagt, ein ſolcher werde auch, um damit Gold zu löthen, von den Goldſchmieden bereitet, aus Kinderurin mittelſt eines kupfernen Mörſers und Stößels; er ſpricht nicht vom Abdampfen, was ohne Zweifel noch geſchah. Von der Chryſocolla ſagt er, am beſten ſei die armeniſche, lauchgrüne, dann komme die macedoniſche und die cypriſche; ſie habe brechenerregende Wirkung. — Plinius berichtet, Chryſocolla ſei eine Feuchtigkeit in den Erzgruben, welche durch die Kälte feſt wie Bimsſtein werde; beſſere komme in den Kupfergruben, andere in Silber- und Bleigruben vor. Man mache auch künſtliche, indem man Waſſer während des Winters auf die Bergart einwirken und im Sommer vertrocknen laſſe, ſo daß faſt alle Chryſocolla zerſetzte (putris) Bergart ſei. Er unterſcheidet mehrere Arten von Chryſocolla, und ſagt dann, zum Goldlöthen werde auch welche gemacht aus cypriſchem Grünſpan und Urin. — Bei ſpäteren Schriftſtellern iſt die Verwirrung faſt noch größer, da einerſeits grüne Kupfermineralien, andererſeits alle Salze, die zum Löthen dienlich ſind, Chryſocolla genannt wurden, namentlich der Borax.

Ueber die Chryſocolla der A

Schwefelkupfer. Geber ſcheint ſich mit der Einwirkung des Schwefels auf das Kupfer bereits beſchäftigt zu haben, denn in ſeiner Summa perfectionis magisterii ſagt er, Schwefel färbe das Kupfer goldgelb: Aes assumit ex eo (sulphure) solis effigiem. Iſt hier wohl von der gleichzeitigen Einwirkung von Schwefel und Eiſen die Rede, oder geht jener Ausſpruch daraus hervor, daß Geber vielleicht wußte, in dem Kupferkies ſei neben Kupfer auch Schwefel enthalten? Der Kupferkies ſelbſt war ſchon lange vor ihm zur Darſtellung des Kupfers angewandt worden, wie die oben (Seite 146) aus Dioskorides angeführte Stelle beweiſt; derſelbe Schriftſteller ſpricht auch von dem Röſten dieſes Minerals, und daß es dabei zerreiblich werde. Die Exiſtenz zweier verſchiedener Schweflungsſtufen des Kupfers bewies Prouſt 1801.

Schwefelſaures Kupferoxyd. Ich habe ſchon bei der Geſchichte des Eiſenvitriols (Seite 146 f. dieſes Theils) darauf aufmerkſam gemacht, welche Unſicherheit in den früheren Mittheilungen über Vitriol im Allgemeinen herrſcht. Auch die älteren Angaben, welche am paſſendſten auf den Kupfervitriol bezogen werden, können zum Theil auf Eiſenvitriol gegangen ſein. Daß das, was Dioskorides χάλκανθον, chalcanthum, nennt, ein Vitriol geweſen ſei, kann man aus den gleich mitzutheilenden Eigenſchaften ſchließen; daß es Kupfervitriol war, macht die Etymologie des Namens wahrſcheinlich, wonach das gemeinte Präparat in irgend einer Beziehung zu Kupfer ſtehen mußte. Dioskorides ſagt, Chalkanthum ſei zwar immer daſſelbe, inſofern es eine eingedickte Flüſſigkeit ſei, aber es gebe doch drei verſchiedene Arten. Eine entſtehe aus der Feuchtigkeit, welche tropfenweiſe in einige Gruben ſickere, und werde von denen, welche die cypriſchen Bergwerke bearbeiten, Stalaktis genannt. Eine andere ſtehe wie ein Sumpf in Höhlen, und gewinne Zuſammenhang, wenn ſie in ausgehöhlte Behälter gebracht worden ſei. Die dritte, welche man geſottenes Chalkanthum (χάλκανθον ἑφθόν) nenne, werde in Spanien bereitet, und ſei zwar von ſchöner Farbe, aber ſchwach an (medicinischen) Kräften: man ſiede die Auflöſung und laſſe ſie dann in Behältern ſtehen: das Chalkanthum werde hier feſt, und man theile es in würfliche Stücke, welche unter ſich verwachſen ſeien. Für das beſte halte man, was klar, ſchwer, dicht und durchſcheinend ſei. Das geſottene (eiſenhaltigere?) werde für beſſer zum Schwarzfärben gehalten, habe aber nach der Erfahrung weniger Heilkräfte. Unter dieſen wird namentlich die brechenerregende Wirkung genannt. Da wo Dioskorides vom Grünſpan (ἰός) ſpricht, verwechſelt er offenbar auch Kupfervitriol damit; er ſagt, daß zwei Arten des erſteren

auch in den Cypriſchen Bergwerken entſtehen ſollen, eine, welche auf Mineralien ausblühe, die Kupfer enthalten, und eine andere, die bei großer Hitze aus einer Grube ausſickere. — In einer neueren hiſtoriſchen Schrift findet man angegeben, nach Dioskorides und Plinius habe man auch Grünſpan bereitet durch Erhitzen von Kupfer mit Schwefel und durch die Einwirkung der Feuchtigkeit auf das entſtehende Product; von keinem der genannten Schriftſteller iſt mir indeß eine ſolche Angabe bekannt. — Plinius ſagt, die Griechen nennen chalcanthum, was bei den Römern atramentum sutorium heiße. Es werde in Spanien aus Grubenwaſſern geſotten; die Flüſſigkeit ſchöpfe man in hölzerne Behälter, in welche, von darüber liegenden Querhölzern herab, durch Steine angeſpannte Stricke hängen, an welche das atramentum ſich traubig anhänge (vergl. Theil III, Seite 64). Es entſtehe auf verſchiedene Weiſe, indem man in eine Art von Erde Gruben mache, an deren Wandungen es im Winter als Stalaktiten ſich anhänge, oder in Höhlungen von Geſteinen, durch den Einfluß des Regenwaſſers und der Kälte, oder es werde nach Art des Salzes bereitet, durch die Sonnenhitze. Alſo gab es zwei Arten, foſſiles (aus dem vitriolhaltigen Waſſer durch Kälte auskryſtalliſirtes) und künſtliches (durch Abdampfen gewonnenes). Je klaſſer es von Farbe ſei, um ſo ſchlechter (zum mediciniſchen Gebrauch?) ſei es; in der Heilkunſt finde man vorzüglich das cypriſche bewährt. Das war alſo wohl im Allgemeinen kupfer- und eiſenhaltiger Vitriol, durch die Zerſetzung von Kupferkies entſtanden. Schwefelſaures Kupferoxyd

Geber ſpricht von dem Vitriol aus Cypern (z. B. in der Theil III, Seite 226 mitgetheilten Stelle), der alſo wohl blauer Vitriol geweſen iſt. In den Ueberſetzungen ſeiner Schriften werden auch cuperosa und vitriolum Romanum genannt, aber ohne zureichende Beſchreibung, daß man eine Muthmaßung über die Bedeutung dieſer Worte wagen dürfte; das erſte bedeutet wahrſcheinlich manchmal auch Grünſpan. Baſilius Valentinus ſpricht viel vom blauen Vitriol, den er durch Umkryſtalliſiren reinigen lehrte („der beſte Vitriol iſt der, ſo in Ungarn gebrochen wird, eines ſehr hohen Grades an Farbe, nicht ſehr ungleich einem ſchönen blauen Saphyr; je öfter derſelbig solvirt und coagulirt wird, je öfter erhöhet er ſich in ſeiner Anſchauung in die allerreinſte Farb«, ſagt er in ſeinem letzten Teſtament, und in ſeinen Schlußreden: »Man nimmt guten Ungriſchen Vitriol und solvirt ihn mit distillirtem Waſſer, und coagulirt ihn wieder, cryſtallirt, repetitur quinquies et sic munde purgatur, alsdenn ſeynd die Salia, Alaun und

ſchwefelſaures Kupferoxyd.

Niter davon geſchieden«). Baſilius wußte übrigens von manchem Vitriol, daß das Kupfer darin präexiſtirt, und nicht erſt durch chemiſche Mittel bei der Bearbeitung des Vitriols neu erzeugt wird; in der erſteren der angeführten Schriften ſagt er: »Aus dem Goßlariſchen fossili Victriol kann man ohne allen Zuſatz Kupfer machen, aus dem man dann wieder einen Victriol machen kann«. Der blaue Vitriol (der aber nach den beſchriebenen Operationen doch immer noch Eiſen enthielt) heißt bei Baſilius vitriolum commune; was bei ihm vitriolum Veneris genannt wird, iſt oft Grünſpan (vergl. Theil III, Seite 64), und überhaupt geht dieſe Bezeichnung bei älteren Schriftſtellern auf ſehr verſchiedenartige Kupferſalze, wie denn Libavius in ſeiner Alchymia (1595) für die Bereitung des vitrioli Veneris vorſchreibt: Ad medicinam ita fit: Lamellae cupri, vel etiam orichalci (Meſſing), oblinuntur aqua salis, vel liquore salis nitri, vel aceto destillato suspenduntur ad aërem, donec aeruginem reddant, quae eluitur aqua fontana; elementaris aquositas divaporatur ad spissitudinem syrupi; reliquum ponitur ad coagulandum; und wie auch noch Glauber Kryſtalle aus ammoniakaliſcher Kupferlöſung (vergl. Seite 164) als vitriolum Veneris bezeichnet. — Baſilius Valentinus ſcheint bereits gewußt zu haben, daß aus Kupfer und Eiſen ein gemiſchter Vitriol entſtehen kann; ſo ſagt er in ſeinem letzten Teſtament: »Venus und Mars können in einen tugendhaften Vitriol zurückgebracht werden«. Aber nach den Stellen, wo er ſich genauer darüber ausſpricht, ergiebt ſich als ſeine Meinung, daß Säuren, die aus kupferhaltigem Vitriol deſtillirt worden ſei, mit Eiſen einen Vitriol gebe, welcher die geheimen Kräfte beider Metalle beſitze (daß man die aus blauem oder grünem Vitriol bereitete Säure für kupfer- oder eiſenhaltig hielt, wurde ſchon im III. Theil, Seite 305 erinnert); in dieſem Sinne ſagt er in dem 4. Buche ſeines letzten Teſtaments, »durch ſolche Solution und Coagulation werde Venus und Mars recht mit einander vereinigt«, und in der Offenbarung der verborgenen Handgriffe, »durch ſolche Mittel ſeyen ♂ und ♀ vereiniget worden«. Diejenigen aber, welche auf ſeine Autorität hin den Vitriol für die materia prima zur Darſtellung des Steins der Weiſen hielten (vergl. Theil II, Seite 229; er ſagt auch in ſeinem letzten Teſtament, da wo er »von dem Univerſal dieſer ganzen Welt« handelt, »daß wo Kupfer und Eiſen vorhanden, der Saame des Goldes gemeiniglich nicht weit davon iſt«), arbeiteten vorzugsweiſe mit ſolchem Vitriol, zu deſſen Bereitung beide Metalle gedient hatten, und auf dieſe Arbeiten beziehen ſich

ie Troſtſprüche, die in alchemiſtiſchen Schriften des Mittelalters, und ſelbſt och von Becher, angeführt werden: »Wer da kennt Martis und Veneris Schlack', der kann füllen Beutel und Sack«, oder: »Qui non laborat in enere et Marte, est stultus in arte« und ähnliche. — Agricola beſchreibt in ſeiner Schrift de re metallica die Darſtellung des Kupfervitriols ei der des Eiſenvitriols und des Alauns, ohne die beiden erſteren als weſentlich verſchieden anzuſehen, und auch in ſeiner Abhandlung de natura fossilium unterſcheidet er nur verſchieden gefärbte, nicht aber weſentlich verſchiedne Vitriole: (atramentum) aut candidum, aut pallidum, aut viride, ut caeruleum est, ac quoniam hi colores modo saturi sunt, modo diluti, multae in eis differentiae sunt. Den Kupfervitriol im Kleinen darſtellen, wurden erſt ſpät Vorſchriften gegeben. Van Helmont in ſeinem Tractat de lithiasi (1644) ſchrieb vor, Kupfer mit Schwefel ſtark zu glühen und mit Regenwaſſer zu behandeln, Glauber in ſeinen Furnis ovis philosophicis (1648), Kupfer mit Schwefelſäure zu kochen (er ſagt, man könne aus Eiſen und Kupfer auch Vitriol durch gemeinen Schwefel nach van Helmont's Methode] machen, allein es ſei mühſamer). Stahl bemerkte in ſeiner Betrachtung von den Salzen (1723), daß aus ſalpeterſaurer Kupferſolution, welcher Schwefelſäure zugeſetzt wird, Kupfervitriol anſchießt. Schwefelſaures Kupferoxyd.

Den Kupferſalmiak oder das cuprum ammoniacale lehrte zuerſt Stiſſer zu Helmſtädt in einem Specimine secundo actorum laboratorii chemici 1693 aus Kupfervitriolauflöſung und Salmiakgeiſt als ein arcanum epilepticum darſtellen. Schwefelſaures und Kupferoxyd Ammoniak

Boyle (Experimenta et observationes physicae, 1690) kannte bereits die Kryſtalle, welche aus einer Auflöſung von Kupfer in Salzſäure ſich bilden und in Weingeiſt löslich ſind. Außer dieſem waſſerhaltigen Kupferchlorid war ihm auch das Kupferchlorür bekannt; in ſeinen Considerations and experiments about the origin of qualities and forms (1664) beſchreibt er die Einwirkung in der Hitze von Queckſilberſublimat auf metalliſches Kupfer, wie dieſes zu einer brüchigen Maſſe zerfreſſen wird, welche er mit Benzoeharz vergleicht, und von der er beobachtete, daß ſie an der Luft feucht wird. Sonſt verglich auch Boyle den ſo entſtehenden Körper mit Harz oder Gummi; er kannte auch ſeine Schmelzbarkeit. Das ſo bereitete Kupferchlorür wurde ſeitdem als resina cupri oder cuprum gummatosum, Chlorkupfer

Kupfergummi, bezeichnet. Als Verbindungen der Salzſäure mit zwei verſchiedenen Oxydationsſtufen des Kupfers betrachtete das Kupferchlorid und das Kupferchlorür zuerſt Prouſt, welcher das letztere durch die Einwirkung von Zinnchlorür auf Kupferoxydſalze (vergl. Seite 166) darſtellen lehrte.

Salpeterſaures Kupferoxyd.

Glauber giebt in ſeinen Furnis novis philosophicis (1648) an, die Löſung des Kupfers in Salpeterſäure hinterlaſſe bei dem Verdunſten eine dunkelgrüne Maſſe. Boyle erwähnt in ſeinen Doubts and Experiments touching the various Figures of Salts (1664) der Kryſtalle, welche aus dieſer Löſung anſchießen, und macht in einer Abhandlung über einige Urſachen der Ungeſundheit der Luft (1685) auch darauf aufmerkſam, daß dieſe Löſung die Flamme blau und grün färbt. (Daß Kupferniederſchläge die Flamme des darüber abbrennenden Weingeiſtes grün färben, gab Bourdelin in den Pariſer Memoiren für 1755 an; nachher empfahl Margraf 1765 Kupferlöſung anzuwenden, um grünes Feuer zu machen.) Daß kryſtalliſirtes ſalpeterſaures Kupfer, in Stanniol gewickelt, Feuererſcheinung zeigen kann, wurde durch Higgins 1773 bekannt.

Arſenigſaures Kupferoxyd.

Arſenigſaures Kupferoxyd lehrte Scheele in den Schriften der Stockholmer Akademie 1778 durch Fällen einer Kupfervitriolſolution mit einer Löſung von weißem Arſenik in Potaſche darſtellen; der Präcipitat wurde ſpäter als Scheele'ſches oder Schwediſches Grün bezeichnet.

Queckſilber. Anmerkungen deſſelben.

Das Queckſilber ſcheint ſpäter als das Gold, Silber, Kupfer, Zinn, Blei oder Eiſen bekannt geworden zu ſein; Moſes erwähnt ſeiner nicht, und eben ſo wenig die älteren griechiſchen Schriftſteller. Theophraſt (um 300 vor Chr.) ſpricht davon in ſeiner Schrift περὶ λίθων (über Mineralien). Er ſagt, die Kunſt ahme manchmal die Natur nach, und bringe Dinge eigener Art hervor, einige des Nutzens, andere des Ausſehens halber, manche vielleicht in beiderlei Rückſicht, wie das Queckſilber (χυτὸν ἄργυρον, flüſſiges Silber), denn auch davon mache man Gebrauch. Dieſes werde gemacht, indem Zinnober mit Eſſig in einem kupfernen Gefäße mittelſt eines kupfernen Stößels gerieben werde. — Dioskorides (im 1. Jahrhundert nach Chr.) ſagt, Queckſilber (ὑδράργυρος, von ὕδωρ, Waſſer und ἄργυρος, Silber) werde bereitet aus Zinnober; man thue in ein irdenes Gefäß eine eiſerne Schale mit dem Zinnober, kitte einen Deckel darauf und erhitze

Kohlen; der an dem Deckel ſich anhängende Sublimat (wörtlich: Ruß) werde abgelöſt und abgekühlt zu Queckſilber (*θέντες γαρ ἐπὶ λοπάδος κεραμέας κόγχον σιδηροῦν, ἔχοντα κιννάβαρι, περικαθάπτουσιν ἄμβικα, περιαλείψαντες πηλῷ, εἶτα ὑποκαίουσιν ἄνθρακιν· ἡ γὰρ προσίζουσα τῷ ἄμβικι αἰθάλη ἀποξυσθεῖσα καὶ ἀποψυχθεῖσα, ὑδράργυρος γίνεται*). Es finde ſich auch, wo Silber ausgeſchmolzen werde; da vereinige es ſich in Tropfen an der Decke (des Ofens? vielleicht bei Bearbeitung von Queckſilber und Silber haltendem Fahlerz). Unerklärlich wäre aber folgende Angabe, wenn ſie wirklich Dioskorides ſo gemacht hat: man bewahre das Queckſilber in gläſernen oder bleiernen oder zinnernen oder ſilbernen Gefäßen, denn jeden andern Stoff zerfreſſe es und mache ihn zerfließen (*φυλάττεται δὲ ἐν ὑελίνοις, ἢ μολυβδίνοις, ἢ κασσιτερίνοις, ἢ ἀργυροῖς ἀγγείοις· τὴν γὰρ ἄλλην ὕλην πᾶσαν διαφθείει καὶ ποιεῖ ἀποῤῥεῖν*, iſt die allgemein angenommene Lesart, die aber ſchwerlich der urſprüngliche Text iſt; Iſidorus, im Anfang des 7. Jahrhunderts, welcher über das Queckſilber Mehreres gerade ſo wie Dioskorides mittheilt, ſagt auch richtiger: argentum vivum servatur melius in vitreis vasis, nam caeteras materias perforat). Verſchluckt werde es verderblich, weil es durch ſeine Schwere die Eingeweide durchlöchere. —— Plinius bezeichnet das natürliche Gediegen-Queckſilber als argentum vivum, und vergleicht die Form ſeines Vorkommens, daß es in Kügelchen [illegible] Mineralien ſitzt, mit Geſchwüren. Nachdem er von den ſilberhaltigen [illegible]ngen und Adern gehandelt hat, fährt er fort: Est et lapis in his venis, [illegible] vomica liquoris aeterni argentum vivum appellatur; venenum [illegible] omnium. — — Omnia ei innatant, praeter aurum; id unum ad [illegible] trahit. (Beſtimmter noch machte Vitruvius darauf aufmerkſam, wie [illegible] noch ſo ſchwerer Stein auf dem Queckſilber ſchwimme, während ein [illegible] Stück Gold darin unterſinke.) Das aus Zinnober künſtlich dargeſtellte Queckſilber unterſcheidet Plinius als hydrargyrum; er theilt die [illegible] ſchon bei Theophraſt und Dioskorides erwähnten Verfahrungsarten mit, es aus dem Zinnober darzuſtellen.

Den abendländiſchen Chemikern war das Queckſilber ſtets bekannt; [illegible]eres, was auf ihre Anſichten über daſſelbe Bezug hat, habe ich ſchon [illegible] mitgetheilt, namentlich die Meinungen über das Queckſilber als ein [illegible]ment aller Körper oder einen Beſtandtheil der Metalle (Theil I, Seite 88, [illegible] II, Seite 271 f. und Theil III, Seite 97 ff.). Es wurde bereits er-

Arten des Queckſilbers; der mercurius aus dem animaliſchen un
biliſchen iſt nur ein fumus oder Rauch, unbegreifliches Weſen,
dann ſolcher Rauch gefangen und zum Oehl gebracht« (conde
Was hier noch nähere Angaben verlangt, ſind beſonders die Anſi
die chemiſche Natur des Queckſilbers und die verſchiedenen Methode
darzuſtellen.

Angaben über die Reinigung und Anſichten über die chemiſche Natur deſſelben.

Iſidorus, im Anfang des 7. Jahrhunderts, handelt in ſeine
originum das Queckſilber mit dem Silber zuſammen ab. Geb
Jahrhundert ſpricht über das Queckſilber und ſeine Reinigung a
denen Stellen ſeiner Summa perfectionis magisterii. Er ſagt
gemeinen: Argentum vivum, quod et Mercurius appellatur, ant
usu, est aqua viscosa in visceribus terrae, substantiae subtili
terreae per calorem temperatissimum unita totali unione per
quousque humidum temperetur a sicco, et siccum ab humid
liter. Ideoque fugit superficiem planam de facili propter su
humiditatem. — — Non submergitur aliquod metallorum in N
nisi Sol (das Gold). Zur Reinigung des Queckſilbers ſchreibt G
Deſtillation (oder Sublimation, wie die Operation in den lateiniſch
ſetzungen ſeiner Schriften bezeichnet iſt) vor: Nunc totam intention
limationis argenti vivi determinemus. Est ergo completa sum
depuratio terreitatis et remotio aqueitatis illius. Geber giebt d
das Queckſilber über Marmor oder Glas oder Salz, am beſten
Kalk abzuziehen; er wußte bereits, daß bei Zuſatz von Zinn oder

nigredine. Eine andere Reinigungsmethode beſchreibt er in dem Kapitel le mercurii essentia; er ſagt hier, vieles Queckſilber ſei nicht recht weiß und ſetze eine ſchwarze Erde ab; man reinige es durch die Sublimation oder auf folgende Art: Sumatur patella vitrea vel terrea, et in ea mittatur argentum vivum, super quod fundatur aceti fortissimi parva quantitas; post mittatur ad ignem lentum ne ferveat, et agitetur continue cum ligitis super fundum patellae, ut dividatur argentum vivum in similitudinem subtilissimi pulveris albi, donec totum acetum evaporet, et purum argentum vivum redeat; post vero, quod faetulentum et nigrum videris ex illo emanasse, lava et abjice, et hoc iterata vice multiplica, quousque videris colorem suae terreitatis in clarum mixtum albo caestino colore perfecte mutari, quod perfectae lavationis est signum. Ganz daſſelbe Verfahren beſchreibt er in derſelben Schrift noch einmal in einem beſonderen Kapitel de mercurii lavacro. — Auch Raymund Lull hielt viel auf ganz reines Queckſilber; in ſeinen Experimentis ſchreibt er einmal vor, zu nehmen Mercurium Hispaniae qui cum sigillo Hispaniae in vesicis advehitur, qui non sit sophisticatus, ein andermal, Queckſilber zur Reinigung mit Eſſig und Salz zu waſchen und durch Leder zu drücken. — Arnoldus Villanovanus ſagt in ſeinem Rosario philosophorum über die Zuſammenſetzung des Queckſilbers: Argentum vivum in prima sua radice est compositum ex terra alba, nimium subtili, sulphurea, cum aqua clara fortiter admista, donec fiat substantia una, non quiescens in superficie plana. — Baſilius Valentinus bediente ſich zu einigen ſeiner Arbeiten ſchon eines Queckſilbers, das aus Sublimat und Kalk dargeſtellt war; in dem vierten Buch ſeines letzten Teſtaments ſchreibt er vor: »Nimm Mercurium vivum, ſo auch ſo oft ſublimirt worden, wie angezeigt« (kurz vorher nennt er nämlich: »Mercurium vivum, der ſiebenmal ſublimirt und ſchneeweiß iſt«), »und durch lebendigen Kalk revificirt worden«. (Reines Queckſilber durch Reduction von Zinnober zu bereiten, war zu N. Lemery's Zeit gebräuchlich.)

Angaben über Reinigung u. Anſichten über chemiſche Nat deſſelben.

Die Entſtehung des Queckſilbers dachte ſich Baſilius ähnlich wie Geber; in dem zweiten Buche des letzten Teſtaments ſagt er: »das Queckſilber wird gewürcket in ſeinen eigenen Bergſteinen von ſeiner Natur der Erden, und behändiger flüchtigen Erden, einer feuchten ſchmierichten, unreinen, wäſſerigen Olität, die vermenget wird mit der allerſubtilſten, ſchwefelichten, gekochten Erden, mit der allerſchwächeſten, gemachſamen

Mercurium, als ein flüchtiges ungesäuertes Fossil über besonderen Ur
Natur. Er über in Erfindung, das Quecksilber sondir er sich durch
daß das natürliche Quecksilber in den Metallen zu suchen sei
Theil III. Seite 160 und Theil IV Seite 150). Dasselbe behauptet
Lavoisier in seiner Schrift le natura fossilium: Metalla specie d
quae ex numero reputantur. aurum scilicet. argentum. aes. f
plumbum album et nigrum. re autem vera sunt plura: nam et
argentum vivum est metallum. ut hae de re a nobis disseruimus chy
Basilius ingegen zählt in dem II. Theil seiner Commentarien
chemiae (1616) das Quecksilber unter die corpora. quae metall
affinia. zu welchen er insonderheit das Wismuth, das Spießglas, den
el, den Arsenik, den Vitriol und den Zinnober rechnete: nach ihr
ant liquore minerali. ex aqua metallica viscida. terraque sulphu
acte contemperatus. spirituosus. frigidus. humidus. albus in ma
calidus. siccus. citrinus. ruber in occulto. familiarissimus a
Eine ähnliche Meinung hatte Becher, der in dem zweiten Sup
1675, zu seiner Physica subterranea Definitionen, was Quecksilber
seltsiger Ausdruck entfällt: Argentum vivum est species liquida s
ris seu arsenici incombustibilis: vel Mercurius est vapor mi
unctuosus. viscidus. crassus. in terrae poris congelatus in liquore
mogeneum. — — Concludo. argentum vivum constare ex te
aqua. hujus mundi gravissima et crassissima. optime invicem mi
imbacta. — — seu si mavis chymice. argentum vivum est sal ac
naturae mineralis, sic definiente Basilio et Sendivogio: aut juxta
mentem, argentum vivum constat ex terra tertii generis (vergl. T
Seite 277 f.), nempe ex terra salis acidi: unde imbibit sal uri
omneque sulphur pestilens arripit, ut in lue venerea, peste, sal
tione cum sulphure, et sale, videmus, cum quibus quandam habe
logiam. Auch Kunkel ſchloß ſich der ſeit Geber herrſchenden Anſi
das Queckſilber entſtehe aus einer zähen, klebrigen Materie; Examen
colligere aliter non possum, quam eum (mercurium) in aqua pri
et sale constare, et in terra generari, quemadmodum in concha
garita, ex viscosa videlicet materia quadam, quae ab aqua primum
fecta in fodinarum anfractibus concrescit, ex qua per internum ca
mucilago quaedam generatur, meint er in ſeiner Philosophia chy
(davon das deutſche Original 1677 erſchien). Boerhave ſagt in ſe

Elementis chemiae (1732), man kenne ſechs Metalle; das Queckſilber unterſcheide ſich von dieſen weſentlich durch ſeine Flüſſigkeit, und laſſe ſich mit ihnen nur in Beziehung auf ſein Vorkommen, ſeine Schwere und ſeine leichte Verbindbarkeit mit Metallen zuſammenſtellen; ohne das Queckſilber zu den eigentlichen Metallen zu zählen, handelt er es doch unter ihnen ab, zunächſt nach dem Silber. Daß Brandt es 1735 für ein Halbmetall erklärte, daß R. A. Vogel 1755 und Buffon noch 1785 ihm ſeiner hartnäckigen Flüſſigkeit wegen den Charakter eines Metalls abſprachen, wurde ſchon im III. Theil, Seite 95 f., angeführt. — Die letzten Anhänger Stahl's betrachteten das Queckſilber als aus einem erdartigen Beſtandtheil und Phlogiſton zuſammengeſetzt (ſo z. B. Macquer in ſeinem Dictionnaire de chymie 1778, der es jedoch unentſchieden ließ, ob das Phlogiſton oder der von Becher [vergl. Theil III, Seite 101 u. 109] als Mercurialerde bezeichnete hypothetiſche Grundſtoff die Urſache der Flüchtigkeit und Flüſſigkeit des Queckſilbers ſei). Seit Lavoiſier gilt es für einen chemiſch einfachen Körper.

Angaben üb. Reinigung Anſichten üb. chemiſche N. deſſelben

In dem III. Theile, Seite 100 ff. wurde bereits Mehreres über die angebliche Darſtellung von Queckſilber aus anderen Metallen mitgetheilt; ich will hier noch einige Angaben über die künſtliche Bereitung von Queckſilber nachtragen. Schon Baſilius Valentinus giebt in ſeinem Triumphwagen des Antimonii ein Recept dafür. Sublimirtes Harnſalz, Salmiak, Weinſtein und Eſſig ſollen in einem verſchloſſenen Gefäße einen Monat lang digerirt, der Eſſig dann abdeſtillirt und aus dem Rückſtande, nachdem er mit Terra Veneliana gemiſcht worden, bei ſtarkem Feuer ein Spiritus deſtillirt werden; dieſer Spiritus ſoll auf reguliniſches Spießglanz gegoſſen und die Miſchung zwei Monate lang putrificirt werden; dann ſoll der Spiritus abdeſtillirt und der Rückſtand mit Stahlfeile deſtillirt werden, ſo gehe ein wahrer lebendiger Mercurius über. Später mehrte ſich die Zahl ſolcher Vorſchriften ſehr. Viele davon beruhten auf grober Unwiſſenheit; ſo ſchrieb 1682 J. C. Hanemann in den Ephemeriden der deutſchen Naturforſcher über das Queckſilber aus dem Blutſteine, zu deſſen Ausziehung unter anderen Zinnober gebraucht wurde. Juncker ſtellte 1730 in ſeinem Conspectus chemiae viele Angaben zuſammen, nach welchen man Queckſilber aus Metallen erhalten ſollte; nach ihm hat jedoch dieſes künſtliche Queckſilber etwas andere Eigenſchaften als das gemeine, es ſoll ſpecifiſch ſchwerer ſein und ſich mit den Metallen inniger amalgamiren. Er behauptete, jedes Metall gebe

Angebliche künſtliche Darſtellung des Queckſilbers

iche künſt- ſtellung ckſilbers.

Queckſilber, wenn man es fein zertheilt mit Salmiak ſublimire, den Sublimat mit dem Rückſtande miſche und abermals ſublimire, den neuen Sublimat und den Rückſtand in einem verſchloſſenen Gefäße mit Eſſig, Weinſteinſalz und dem flüchtigen Stoff, der bei der Erhitzung von Weinſtein übergehe, digerire, dann deſtillire, und das Deſtillat mit Salzſäure niederſchlage; der Präcipitat könne mit Weinſteinſalz zu laufendem Queckſilber reducirt werden. Solcher Vorſchriften finden ſich am angezeigten Orte noch viele. Boerhave widerlegte mehrere ſolcher Angaben (vergl. Theil I, Seite 200), aber noch nach ihm wurden ähnliche Behauptungen vielfach aufgeſtellt. So theilte noch Macquer in ſeinem Dictionnaire de chymie (1778) mehrere ſolcher Vorſchriften mit, ohne jedoch den Erfolg zu verbürgen, die er aus Wallerius' (1759 bis 1768 erſchienener) Chemia physica und aus des (1685 zu Minden gebornen, 1747 geſtorbenen) Jenaer Profeſſors Teichmeyer Institutionibus Chemiae (welche zuerſt 1729, dann wieder 1752 publicirt wurden) entlehnte. Mehrere davon — wo Queckſilberpräparate mit in Arbeit genommen wurden, durch den chemiſchen Proceß aber mehr Queckſilber erlangt werden ſollte, als in jenen Präparaten enthalten ſei — gründeten ſich auf die damalige unvollkommene Kenntniß der quantitativen Zuſammenſetzung oder auf die Bildung eines Queckſilberamalgams. Anderen Behauptungen mußten die gröbſten Täuſchungen zu Grunde liegen; ſo wurde angegeben, Queckſilber bilde ſich, wenn man Eiſenfeile ein Jahr hindurch der Luft ausſetze, dann fein reibe, von Staub und Unreinigkeiten reinige und wieder ein Jahr hindurch an die Luft ſetze, und dann deſtillire; oder wenn man verkalktes Kupfer mit Salmiak gemiſcht der Luft ausſetze und dann mit Seife deſtillire; oder wenn man Hornblei oder Hornſilber mit Salzſäure miſche und einige Wochen digeriren laſſe, die Miſchung dann mit flüchtigem Laugenſalz ſättige, wieder einige Wochen digeriren laſſe und dann mit ſchwarzem Fluß und Seife deſtillire. — Hierher gehören auch die Beobachtungen, die auf einen Queckſilbergehalt des Kochſalzes oder des Vitriolöls oder damit bereiteter Salzſäure ſchließen laſſen, und welche manchmal künſtliche Erzeugung von Queckſilber annehmen ließen. Boyle gab bereits an, in einer Miſchung von Blei und Salzſäure, die einige Zeit in ſeinem Laboratorium geſtanden hatte, etwas Queckſilber gefunden zu haben. Kunkel in ſeinem Laboratorio chymico berichtet, daß er aus Silber und Schwefelſäure Queckſilber gewonnen habe, was aber nicht eintraf, als er ſechsmal rectificirte Säure anwandte, ſeiner Meinung nach, weil das rectificirte

Vitriolöl den Mercur der Metalle feuerbeſtändiger mache, als das nicht rectificirte. Becher ſagt in ſeiner Physica subterranea, er habe Queckſilber aus Kochſalz und Thon erhalten; ebenſo erwähnt Senac in ſeinem Nouveau Cours de Chymie (1723) des Queckſilbers im Kochſalz. Später gab H. M. Rouelle (1777) an, das franzöſiſche Meerſalz enthalte Queckſilber; Prouſt fand 1799 dieſes Metall in verſchiedenen Sorten Salzſäure, und Wurzer gab 1823 an, Queckſilberſublimat bei der Bereitung von Salzſäure aus Kochſalz und Schwefelſäure erhalten zu haben.

Angebliche Z des Queckſ

In dem I. Theile, Seite 199, und in dem II., Seite 227 f., habe ich mitgetheilt, daß früher viele vergebliche Verſuche angeſtellt wurden, das Queckſilber in einen feſten Körper zu verwandeln. Einzelne Vorſchriften erhielten ſich indeß ſehr lange; wie es Juncker in ſeinem Conspectus chemiae 1730 behauptet hatte, ſagte noch Macquer in ſeinem Dictionnaire de chymie 1778: wenn man Queckſilber den Dämpfen von geſchmolzenem Blei ausſetze, oder wenn man es in ſiedendes Leinöl werfe, werde es ſo feſt, daß man daraus kleine Gegenſtände, wie Ringe u. a., verfertigen könne. — Daß das Queckſilber durch Kälte feſt wird, beobachtete zuerſt Braune zu Petersburg in dem Winter 1759 auf 1760; bei ſeinen Verſuchen wurde die nöthige Kälte durch Vermiſchen von Schnee mit Scheidewaſſer hervorgebracht. Dieſe Beobachtung wurde bald beſtätigt; den Gefrierpunkt des Queckſilbers, welcher zuerſt ſehr unrichtig (viel zu niedrig) angegeben wurde, beſtimmte Cavendiſh 1783 genauer nach Verſuchen, welche Hutchins nach ſeiner Anleitung zu Fort Albany an der Hudſonsbai angeſtellt hatte.

Gefrieren d

Von dem Queckſilber wurden in verhältnißmäßig früher Zeit viele Verbindungen bekannt; die Urſache war, daß während zweier Zeitalter der Chemie dieſes Metall einen Anhaltspunkt für die herrſchenden Beſtrebungen abgab. Die Alchemiſten beſchäftigten ſich vorzugsweiſe damit, weil ſie dieſen Körper, oder einen ihm ähnlichen und auch ebenſo bezeichneten, für einen Beſtandtheil der Metalle hielten, und glaubten, daß auf der Abänderung des Gehaltes eines Metalls an dieſem Beſtandtheil die Metallverwandlung, das Ziel ihrer Bemühungen, beruhe. Als die Chemie aus den Händen der Alchemiſten in die der mediciniſchen Chemiker überging, und die Aufſuchung kräftig wirkender chemiſcher Heilmittel ein Hauptpunkt chemiſcher Arbeiten wurde, gewann die Unterſuchung der Queckſilberverbindungen neue Wichtigkeit. Viele Präparate dieſes Metalls wurden bekannt, nachdem das Vorurtheil überwunden war, welches während vieler Jahrhunderte die innere

Arzneiliche wendung de ſilberpräp

liche An- der Queck- äparate.

Anwendung der Queckſilbermittel verhindert hatte. Schon Dioskoriſ des ſpricht zwar, wie oben angegeben wurde, von dem Queckſilber in ſeiner Schrift περὶ ὕλης ἰατρικῆς (de medicinali materia), aber ohne anzugeben, gegen was man es als Arzneimittel gebrauche; von dem Zinnober ſagt er, in den Bergwerken, wo derſelbe gefunden werde, ſtoße er einen ſchädlichen Dunſt aus. Zu Plinius' Zeit ſcheint die Anwendung von Queckſilberpräparaten in der Heilkunſt verſucht geweſen zu ſein; dieſer meint, da man einig darüber ſei, daß das hydrargyrum giftig wirke, ſo halte er auch jeden Gebrauch des Zinnobers (woraus das hydrargyrum gewonnen wurde) in der Medicin für verwegen, ausgenommen allenfalls die äußerliche Anwendung. Lange wurden auch ſolche Mittel, wenn überhaupt, nur äußerlich und von Wenigen verſucht, da allgemein, und namentlich auf Galen's Autorität hin, jedes Queckſilberpräparat unbedingt als Gift betrachtet wurde. Bis zu dem 15. Jahrhundert erwähnen nur Wenige der äußerlichen Anwendung des Queckſilbers. So Rhazes im Anfange des 10. Jahrhunderts eine Queckſilberſalbe; ebenſo Gilbert aus England, welcher in der zweiten Hälfte des 13 Jahrhunderts ein compendium medicinae ſchrieb, und darin Queckſilberſalben mit Zuſatz von geſtoßenem Senf bereiten lehrte; Arnoldus Villanovanus, gegen das Ende deſſelben Jahrhunderts, ſprach in ſeinem Breviario von einer aus Queckſilber durch Reiben mit Speichel bereiteten Salbe, welche die Krätze und den Ausſatz heilen ſollte, und er kannte den Speichelfluß, der auf den länger fortgeſetzten Gebrauch derſelben folgt. Innerliche Anwendung von Queckſilberpräparaten machte Baſilius Valentinus im 15. Jahrhundert; er meldet in ſeiner Wiederholung des großen Steins der uralten Weiſen, aus dem Queckſilber werden Wunderarzneien bereitet, und in ihm ſei das höchſte Arcanum menſchlicher Geſundheit verborgen; doch ſei der Mercurius zu dieſem Zwecke beſonders zu präpariren; der flüchtige diene nur äußerlich, der fixe aber innerlich. Auf eine nähere Beſchreibung der gemeinten Präparate geht er hier nicht ein; undeutlich iſt auch die Vorſchrift zur Erlangung eines spiritus mercurii, welche er in dem Tractat von natürlichen und übernatürlichen Dingen giebt, wo er den danach zu erhaltenden Körper als ein Hauptmittel gegen die verſchiedenartigſten Krankheiten rühmt. In der Auffaſſung der Mittel, welche Baſilius als mercurialiſche bezeichnet, muß man indeß vorſichtig ſein, da ſie oft nichts Mercurialiſches an ſich hatten, als den Namen; mit Beſtimmtheit laſſen ſich indeß nach der gegebenen Beſchreibung der Aetzſublimat, das ſalpeter-

ſaure Queckſilber u. a. erkennen. Obgleich Baſilius ſchon auf diejenige Wirkſamkeit der Queckſilbermittel aufmerkſam machte, welche ſpäter auch die abgeſagteſten Feinde der chemiſchen Heilmittel zu Gunſten der Mercurialarzneien eine Ausnahme machen ließ, — die Wirkſamkeit gegen die Syphilis — blieb doch ſein Vorgang, dieſe Mittel auch innerlich zu geben, in der nächſten Zeit ohne Nachfolger, da noch immer von den Arabiſten ſowohl als von den Galeniſten jede arzneiliche Verordnung des Queckſilbers verdammt wurde. Lauten Widerſpruch erfuhren an dem Ende des 15. *) und in den erſten Decennien des 16. Jahrhunderts die wenigen Aerzte, welche gegen die genannte Krankheit mit Fett bereitete Queckſilberſalbe anzuwenden ſich erkühnten; den innerlichen Gebrauch dieſes Metalls wagte damals nur der algieriſche Seeräuber Barbaroſſa, welcher von einem jüdiſchen Arzte die Vorſchrift zu den lange noch nach ihm benannten (fein zertheiltes metalliſches Queckſilber enthaltenden) Pillen erhalten hatte. Bald aber wurde dieſe Anwendung der Mercurialpräparate verbreiteter durch Paracelſus, welcher mineraliſchen Turpeth, Aetzſublimat und andere ſolche Verbindungen als innerliche Mittel verordnete und anpries. So ſehr auch die von ihm angegriffene, den hergebrachten Lehrmeinungen treu anhängende Partei zuerſt auch gegen ſolche Kühnheit eiferte, nahmen doch bald Viele, ſelbſt von dieſer Partei, die Anwendung der Queckſilberarzneien in Schutz; in Bezug auf dieſe Heilmittel trat zuerſt eine Annäherung zwiſchen den Anſichten der Anhänger und der Gegner Paracelſus' ein. Die Folge war, daß eine große Menge von Aerzten ſich beſtrebte, aus dem Queckſilber neue wirkſame Arzneien zu bereiten, ſo daß unter allen Metallen es wohl, neben dem Antimon, das Queckſilber iſt, welches von dem pharmaceutiſchen Standpunkte aus früher am meiſten bearbeitet wurde. Auch die chemiſche Kenntniß des Queckſilbers zog von dieſen Beſtrebungen reichen Gewinn. Der Unzahl von Verbindungen, in welche man dieſes Metall zu bringen wußte, können indeß nur die in chemiſcher Beziehung vorzugsweiſe wichtigen hier Beſprechung finden. Schon vor der Zeit, wo die pharmaceutiſche Chemie die Kenntniß der chemiſchen Verhältniſſe des Queckſilbers erweiterte, waren

Arzneiliche Anwendung des Queckſilberpräp.

*) Ein italieniſcher Arzt, Jacobus Berengarius Carpenſis (ſpäter Profeſſor der Medicin zu Padua), der ſich bei dem Heere Carl's VIII. von Frankreich befand, als dieſes Neapel belagerte (1495), ſoll damals, und nach der Meinung Einiger zuerſt, das Queckſilber gegen die Syphilis äußerlich gebraucht haben.

übrigens von den Alchemiſten mehrere wichtige Verbindungen dieſes Metalls entdeckt worden.

Überoxyd. Das Queckſilberoxyd findet ſich zuerſt bei Geber erwähnt, und zwar das durch längeres Erhitzen des Metalls entſtehende. Die Bildung dieſes Körpers betrachtete er, wie ſchon im III. Theile (Seite 104) angegeben wurde, als auf dem Austreiben eines feuchten Beſtandtheils aus dem Queckſilber beruhend; ſchwaches Feuer vermöge dieſen Beſtandtheil nicht zu verjagen, und kurze Zeit dauerndes ſtarkes auch nicht, weil die Miſchung des Queckſilbers zu gleichförmig ſei. Zu den am eben angeführten Orte mitgetheilten Ausſprüchen Geber's will ich hier noch folgende nachtragen, die gleichfalls ſeiner Summa perfectionis magisterii entnommen ſind: Ingenium coagulationis argenti vivi cogitaverunt quidam fore per conservationem illius in igne temperato, qui cum illud putassent coagulasse, post remotionem ejus ab igne invenerunt illud fluere sicut prius: per hoc ergo in stuporem adducti sunt et in admirationem vehementem, arguentes, ad hoc perveniri non posse. Alii vero necessario ex principiis naturalibus supponentes humidum quodlibet ab ignis calore in siccitatem converti, conati sunt perseverantiae instantia continuare illius conservationem in igne, et per hanc continuationem ad hoc pervenerunt, ut ex eis aliqui in album, aliqui vero in rubeum converterint lapidem (feſten Körper überhaupt), aliqui vero in citrinum. — — Asperitas ignis aqueitatem mercurii de facili removet, et hoc fit per vas, cujus figura sit multae longitudinis, in quo inveniens refrigerium locum adhaerentiae inveniat et quietis in ejus spondilibus, per suam longitudinem et non fugae viam, quousque iterata vice ad illius fundum praecipitetur, multa caliditate ignitionis, cum reiteratione multa, quousque fiat fixum. Geber warnt auch vor zu ſtarkem Feuer; die Eigenſchaften des entſtehenden Körpers beſchreibt er weiter nicht genauer.

Geber ſagt noch, man mache den Mercur feſt per ablationem totius humidi innati (auf die vorbeſchriebene Weiſe) oder per inspissationem ipsius humidi. Ob dieſer letztere Ausſpruch auf Bildung von Queckſilberoxyd auf naſſem Wege geht, will ich nicht entſcheiden. — Dieſes Präparat ſtellte durch Erhitzen von ſalpeterſaurem Queckſilber ſchon Raymund Lull dar. Er lehrt Scheidewaſſer durch Deſtillation von Vitriol, Salpeter und Zinnober machen, wie dies im III. Theile, Seite 227, angegeben wurde.

und giebt in ſeinen Experimentis die Vorſchrift: In hac aqua (forti) dis- Queckſilber
solve Mercurium, et pone tantum aquae, ut omnino dissolvatur totum; postea per cineres (im Aſchenbad) separabis aquam. Ultimo ignem augebis, donec rubicundus permaneat Mercurius praecipitatus.

Beide Bereitungsweiſen, durch bloßes Feuer und durch Calciniren des ſalpeterſauren Queckſilbers, ſind allen ſpäteren Chemikern bekannt. Das Präparat wurde meiſt als Mercurius oder hydrargyrus praecipitatus ruber bezeichnet. Libavius ſagt ſchon in ſeiner Alchymia (1595), dieſer Körper ſei facili opera ad vivum revocabilis. Beſtimmter gab Boyle in ſeiner Abhandlung of the mechanical origin and production of fixedness (1675) an, bei etwas zu ſtarker Hitze werde der Queckſilberkalk wieder zu metalliſchem Queckſilber. Daß er bereits behauptete, der erſtere Körper bilde ſich, indem das metalliſche Queckſilber etwas aufnehme, was er mit feuriger oder ſalziger Materie verglich, wurde ſchon im III. Theile, Seite 122 f., angeführt. (So behauptete auch L. Lemery in den Pariſer Memoiren für 1712, die rothe Farbe des im Feuer verkalkten Queckſilbers beweiſe, daß Feuertheilchen darin enthalten ſeien.) Wie aber vor Boyle die Anſicht geherrſcht hatte, das Queckſilber gehe durch Verluſt ſeines feuchten Beſtandtheils in rothen Präcipitat über, ſo glaubte man nachher, dieſer Körper entſtehe, indem das metalliſche Queckſilber ſein Phlogiſton verliere. Wie wichtig Bayen's Entdeckung (1774), daß dieſer Präcipitat ſich in verſchloſſenen Gefäßen durch bloße Temperaturerhöhung unter Gasentwicklung reduciren laſſe, und Lavoiſier's damit zuſammenhängende Arbeiten für die Theorie der Chemie geworden ſind, wurde in dem III. Theile, S. 145 ff., betrachtet. — Erwähnt mag hier noch werden, daß zwiſchen Baumé und Cadet 1774 eine Discuſſion ſtatthatte, indem der erſtere behauptete, rother Queckſilberkalk könne ohne Reductionsmittel nicht metalliſirt werden, ſondern ſublimire unverändert, während Cadet vertheidigte, er werde ſchon durch ſtarke Hitze zu Metall; durch Commiſſäre der Pariſer Akademie wurde der Streit, zu Gunſten Cadet's, entſchieden.

Die Erkenntniß einer niedrigeren Oxydationsſtufe des Queckſilbers, als Queckſilber
der rothe Präcipitat iſt, wurde durch die Beobachtungen über die Verſchiedenheit der kalt oder warm bereiteten Auflöſung des Queckſilbers in Salpeterſäure vorbereitet. N. Lemery bemerkte ſchon in ſeinem Cours de chymie (1675), wenn man weißen Präcipitat aus Queckſilberlöſung mit Kochſalzwaſſer machen wolle, ſolle man Queckſilber in Salpeterſäure auflöſen, ſans

lberoxydul. mettre le vaisseau sur le feu; als Grund giebt er nur an, der Niederschlag werde sonst nicht so weiß. Bestimmt machte auf die Verschiedenheit der kalt oder heiß bereiteten Quecksilberlösung zuerst Bergman aufmerksam, in seinen Anmerkungen zu den von ihm herausgegebenen Vorlesungen Scheffer's (1775); er zeigte, daß beide Auflösungen mit Reagentien behandelt verschiedene Niederschläge geben. Damals bereits nahm man an, die Auflösung des Quecksilbers in kalter Salpetersäure erfolge unter geringerem, die in heißer unter größerem Verluste an Phlogiston. Diese Auffassung, daß in der ersteren Auflösung das Quecksilber in einem dem metallischen näher stehenden Zustande, als in der letzteren, enthalten sei, wurde später richtiger so ausgedrückt, in der ersteren sei das Quecksilber schwächer, in der letzteren stärker oxydirt enthalten.

elquecksilber. Der Zinnober war den Alten bekannt. Theophrast (um 300 vor Chr.) sagt in seiner Schrift περὶ λίθων (über Mineralien), es gebe natürlichen und künstlichen Zinnober (κιννάβαρι); der natürliche komme in Spanien vor, er sei hart und wie ein Stein; auch finde er sich in Kolchis. Der künstliche komme von einem einzigen Orte in Ephesus; er sei ein feiner glänzender rother Sand, welcher geschlämmt werde. Ein gewisser Kallias aus Athen habe, etwa neunzig Jahre vor Theophrast's Zeit, in dem glänzenden Sande Gold vermuthet, und deshalb ihn geschlämmt, statt des Goldes aber die schöne Farbe erhalten. Daß später der Zinnober mit der Mennige vielfach verwechselt wurde, habe ich bereits (Seite 132 f. dieses Theils) erwähnt. Dioskorides nennt den eigentlichen Zinnober manchmal κιννάβαρι (so in der oben, Seite 173, mitgetheilten Vorschrift zur Bereitung des Quecksilbers); wo er aber speciell über κιννάβαρι handelt, braucht er diese Bezeichnung für Drachenblut, und sagt, daß Viele irrthümlich glauben, κιννάβαρι und ἄμμιον seien dasselbe. Das letztere werde in Spanien bereitet, aus einem Mineral, welches dem silberhaltigen Sande beigemengt sei; bei der Behandlung in einem Ofen nehme es die blühendste und feurigste Farbe an. In den Bergwerken stoße es einen schädlichen Dunst aus, und deshalb umhüllen die Bergleute das Gesicht mit Blase, damit sie zwar sehen können, aber nicht die verderbliche Luft einathmen. Diese Angaben scheinen auf Zinnober und eine Sublimation desselben zu gehen, doch ließe sich vielleicht, was Dioskorides zuerst angiebt, auch auf eine Darstellung von Mennige beziehen. Plinius bezeichnet den

nober als minium; cinnabaris bedeutet auch bei ihm Drachenblut. — Schwefelquecksilber.
r Zinnober wurde von den Alten hauptſächlich als Malerfarbe benutzt; Davy fand ihn in dem Anſtrich der Zimmer eines antiken Gebäudes.

Wenden wir uns jetzt zu den erſten Beobachtungen über die künſtliche ldung des Zinnobers, nicht in dem Sinn, wie Theophraſt von künſtem, d. h. gereinigtem, Zinnober ſpricht, ſondern über die Darſtellung es Körpers aus ſeinen Beſtandtheilen. Schon bei den Alexandrinern den ſich hierher gehörige Angaben; die φυσικὰ καὶ μυστικά des anlichen Demokrit (welche vor 400 nach Chr. geſchrieben ſind) ſchrei- neben einer Menge anderer Subſtanzen auch Schwefel vor, um Queckr zu fixiren oder feſt zu machen. Beſtimmter giebt Geber im 8. Jahrndert in ſeiner Summa perfectionis magisterii an: Sulfur Mercurio ociatum et assatum per sublimationem fit usifur (ſo hieß der Zinnober ; usifur, dicitur cinnabaris, erklärt das 1657 erſchienene Lexicon chicum des Engländers Johnſon). Im 13. Jahrhundert ſagt Albertus agnus in ſeiner Schrift Compositum de compositis: argentum vivum n sulfure sublimatum convertitur in pulverem rubeum splendentem. en Späteren iſt dieſe Bereitungsweiſe bekannt; zu Agricola's Zeiten rde ſchon der Zinnober zu Venedig im Großen künſtlich dargeſtellt.

Als Beſtandtheile des Zinnobers ſcheint Geber nach der oben angeeten Stelle Queckſilber und Schwefel betrachtet zu haben, und dieſe Ant blieb lange die unbeſtrittene. So meint Libavius in ſeiner Alchya (1595): Cinnabaris est magisterium compositum ex hydrargyro sulphure una commistis, et sublimatione in massam sanguineam uni- ; ebenſo urtheilt er von der Zerlegung deſſelben durch Erhitzen mit kohlenrem Kali: Cinnabarin alii cum tartaro calcinato miscent sublimante, unde segregatur in sua principia, seu membra, ex quibus fuit astituta, und in dem zweiten Theile ſeiner Commentariorum Alchemiae 606) definirt er: Cinnabaris est corpus minerale, constans potissimum lphure et argento vivo mutuo comprehensis. Auch Kunkel glaubte in ſen »chymiſchen Anmerkungen von denen Principiis chymicis« (1677), der nober enthalte Schwefel; Stahl, in dem Specimine Becheriano (1702) in den »Gedanken und Bedenken von dem sulphure« (1718) hielt es erwieſen, daß des Zinnobers alleinige Beſtandtheile Queckſilber und wefel ſeien; ebenſo Boerhave in ſeinen Elementis Chemiae (1732) viele Andere. Der däniſche Leibarzt Joh. Sam. Carl zeigte 1708

Schwefelqueck-ſilber.

in den Schriften der deutſchen Naturforſcher, daß der natürliche, der künſtliche und der (bei Deſtillation von Sublimat mit Schwefelantimon ſich bildende) Spießglanzzinnober, welche man bis dahin, namentlich in medicinischer Wirkung, für verſchieden gehalten hatte, derſelbe Körper ſind, und beſtimmte die Zuſammenſetzung zu 6 Theilen Queckſilber auf 1 (richtiger iſt auf 0,96) Theil Schwefel. — Becher meinte dagegen in ſeiner Physica subterranea (1669), der Zinnober enthalte Queckſilber und den erdartigen Beſtandtheil des Schwefels; cinabrium argentum vivum est, intermixta communis sulphuris terra. N. Lemery wiederum behauptete in ſeinem Cours de chymie (1675), in dem Zinnober ſei die Säure des Schwefels an Queckſilber gebunden, und darauf beruhe es, daß der erſtere Körper feſt ſei; la partie la plus acide du soulfre penetre le mercure, et lie tellement ses parties, qu'elle arreste l'agitation, en laquelle elles estoient; er erklärte die Zerſetzung des Zinnobers bei dem Erhitzen mit Kalk aus der Anziehung des Kalkes zu der Schwefelſäure im Zinnober. Eine der ſeinigen ähnliche Anſicht wurde ſpäter dadurch hervorgerufen, daß man den Unterſchied zwiſchen dem ſchwarzen und dem rothen Schwefelqueckſilber als auf verſchiedener chemiſcher Conſtitution beruhend anſehen wollte; die Schwierigkeit, die Verſchiedenheit dieſer Körper zu erklären, wurde noch vergrößert durch die Erkenntniß der Bildung des Zinnobers auf naſſem Wege.

Das ſchwarze Schwefelqueckſilber lehrte zuerſt Turquet de Mayerne, im Anfange des 17. Jahrhunderts, durch Zuſammenreiben von warmem Queckſilber mit geſchmolzenem Schwefel darſtellen; es durch Zuſammenreiben von Queckſilber mit feſtem Schwefel zu bereiten, ſchrieb zuerſt der Engländer Walther Harris in ſeiner Schrift de morbis acutis infantum (1689) vor. Das Präparat wurde als Aethiops mineralis oder mercurialis, mineraliſcher oder Queckſilbermohr, benannt, und je nach der Bereitung als Aethiops Turquети oder Harrisii, oder als Aethiops per pyros oder apyros (mit oder ohne Feuer, d. i. Schmelzung des Schwefels) dargeſtellter). Das auf naſſem Wege (aus Queckſilber oder Queckſilberoxyd mit Kalkſchwefelleber) gebildete ſchwarze Schwefelqueckſilber kannte der Erfurter Profeſſor Ludolf, der deſſelben in ſeiner »vollſtändigen und gründlichen Einleitung in die Chymie« (1752) erwähnt. Das durch Fällen von geſättigter Queckſilberſolution mit einer Löſung von Schwefel in Aetzkali dargeſtellte empfahl J. C. Jacobi 1757 in den Schriften der deutſchen Naturforſcher als Arzneimittel, unter der Bezeichnung pulvis hypnoticus.

eiſtens wurde es als pulvis hypnoticus oder narcoticus Krielii benannt, Schwefelqueckſilber.
ich einem Holländer Kriel, der es 1770 in den Schriften der Haarlemer ocietät beſonders anpries.

Wie ſich Zinnober auf naſſem Wege bilden kann, beſchrieb zuerſt ottfried Schulz 1687 in den Ephemeriden der deutſchen Naturfor- er (ein halbes Quentchen Queckſilber ſollte mit einem Loth von Boyle's chtiger Schwefeltinctur [vergl. Theil III, Seite 251] gemiſcht und lange ſchüttelt werden). Derſelben Bildungsweiſe des Zinnobers erwähnt Fr. offmann in ſeiner Sammlung observationum physico-chymicarum 722), und Wiegleb machte in ſeinen »kleinen chemiſchen Abhandlungen« 767) wieder darauf aufmerkſam. Baumé zeigte in ſeiner Chymie perimentale et raisonnée (1773), daß flüchtige Schwefelleber nicht nur s metalliſche Queckſilber zu Zinnober macht, ſondern auch den ſchwarzen iederſchlag, den ſie mit Queckſilberlöſungen oder Queckſilberſalzen hervor- ingt, und daß die Löſung von Kaliſchwefelleber langſamer als flüchtige chwefelleber wirkt. Sennebier behauptete in ſeinen Essais analytiques r l'air inflammable (1784), der Niederſchlag aus Sublimat oder einem dern Queckſilberſalz mit Schwefelwaſſerſtoff verändere ſich bei lange fort- uernder Einwirkung dieſes Gaſes in Zinnober. Endlich entdeckte Kirch- off in Petersburg 1797 die nach ihm benannte Methode, den Zinnober f naſſem Wege darzuſtellen.

Zu Stahl's Zeit ſcheint bereits bekannt geweſen zu ſein, daß der nnober durch Erhitzung ſchwarz gemacht werden kann; ſo nur läßt es ſich ären, wie er ſich in ſeinen »Gedanken und Bedenken von dem sulphure« 718) darüber wundern kann, daß Einige warnen, »man ſolle den Zin- er durch allzuſtarkes Feuer nicht verbrennen, als wovon er ſchwarz rde; da nicht allein das Gegentheil zu ſeiner ſchönſten Röthe gereichet, ndern ſeine Schwärze von nichts anders, als dem noch zuviel dabei ſtecken- n Schwefel herkommet«. Stahl nahm alſo an, in dem ſchwarzen chwefelqueckſilber ſei mehr Schwefel enthalten, als in dem rothen. Spä- r glaubte man, das erſtere ſei eine loſere, das zweite eine innigere Ver- indung derſelben Beſtandtheile; ſo Macquer in ſeinem Dictionnaire de mie (1778), und noch Fourcroy in der fünften Auflage ſeiner Elé- ns d'histoire naturelle et de chimie (1793). In ſeinem Système connaissances chimiques (1801) dagegen erklärte Fourcroy den nnober für geſchwefeltes Queckſilberoxyd und den Queckſilbermohr für ein

Schwefelqueck-ſilber.

weniger oxydirtes geſchwefeltes Queckſilber; Vauquelin und mehrere andere Chemiker traten dieſer Anſicht bei, und zwar behauptete der erſtere, in einer Abhandlung über die Schwefelmetalle 1801, Schwefel verbinde ſich mit Queckſilber nicht innig, der Queckſilbermohr ſei eher ein Gemiſche als eine wahre Verbindung, ſei aber das Queckſilber oxydirt, ſo verbinde ſich der Schwefel ſehr innig damit, und der Zinnober verdanke die rothe Farbe ſeinem Sauerſtoffgehalt. Bertholet war in ſeiner Abhandlung über den Schwefelwaſſerſtoff 1796 der Anſicht, in dem ſchwarzen Schwefelqueckſilber ſei Schwefelwaſſerſtoff enthalten, es ſei sulfure hydrogène de mercure, während der Zinnober sulfure de mercure ohne andere Beimiſchung ſei. Buchholz hielt 1801 den Zinnober für ſchwefelwaſſerſtoffſaures Schwefelqueckſilber, und den Queckſilbermohr für bloßes Schwefelqueckſilber, in welcher Meinung ihm Trommsdorff beitrat, der früher (1796) geglaubt hatte, Zinnober ſei Schwefelqueckſilber und Queckſilbermohr geſchwefeltes Queckſilberoxyd. Prouſt vertheidigte 1801, daß der Zinnober nur aus Queckſilber und Schwefel beſtehe, und 1803 publicirte auch Buchholz eine Reihe von Verſuchen, um zu zeigen, daß der Zinnober ſauerſtoffhaltig ſei; 1809 behauptete er, der durch directe Vereinigung von Schwefel und Queckſilber kalt bereitete Queckſilbermohr ſei ein Gemenge von Schwefel und Queckſilberoxydul, der heiß bereitete eine Verbindung aus denſelben Körpern, worin nur vielleicht das oxydirte Queckſilber ärmer an Sauerſtoff ſei, und der aus Queckſilberlöſung mit Schwefelwaſſerſtoff oder Schwefelalkalien entſtehende Präcipitat ſei waſſerſtoffhaltiges Schwefelqueckſilber und hydrothionſaures Queckſilber. Seguin bewies nochmals 1814, daß im Zinnober kein Sauerſtoff iſt; den Unterſchied zwiſchen dem ſchwarzen und dem rothen Schwefelqueckſilber erläuterten erſt die der neueren Zeit angehörigen Unterſuchungen von Fuchs über den Amorphismus.

Schwefelſaures Queckſilberoxyd.

Schwefelſaures Queckſilber (Oxyd oder Oxydul? es ſind keine Verhältniſſe angegeben) bereitete ſchon Johann von Rocquetaillade im 14. Jahrhundert; ſein Liber lucis enthält die Stelle: Cum spiritu vitrioli Romani ſit magnum adminiculum, ad congelandum Mercurium in substantia, et facit ipsum album sicut nivem. — Das baſiſche ſchwefelſaure Queckſilberoxyd kannte ſchon Baſilius Valentinus, der im vierten Buche ſeines letzten Teſtaments, worin er die »Handgriffe« lehrt, beſchreibt, Queckſilber in Schwefelſäure, die mit etwas Salpeterſäure [illegible]

i, aufzulöſen, die Solution zur Trockne zu bringen, und den Rückſtand lt deſtillirtem Waſſer wohl auszuſüßen. In der Paracelſiſchen Schule urde dies Salz meiſt mineraliſcher Turbith oder Turpeth genannt, aber eſe Bezeichnung geht nicht immer auf das erwähnte Salz; ſo giebt Myn- cht in ſeinem Armamentario medico-chymico (1631) dieſe Benennung m Niederſchlag aus Sublimatlöſung mit Weinſteinſalz, wenn er ausge- ßt und mit Honigwaſſer digerirt, und Weingeiſt darüber abgebrannt wor- n iſt; Andere bezeichneten ſo das Queckſilberoxyd, welches durch Erhitzen s ſalpeterſauren Salzes dargeſtellt iſt. Libavius braucht in ſeiner Al- hymia (1595) das Wort Turpeth als Gattungsnamen für ſehr verſchiedene ſtem von Körpern; er definirt: Turpethum est coagulum specificum num, und nennt als dahin gehörig mehrere Subſtanzen, welche nicht ch eigentlich fällende Reagentien (wie Alkalien), ſondern durch Verjagen s Löſungsmittels und nachheriges Waſchen dargeſtellt ſind. Ueber die entliche Bedeutung des Wortes Turpeth theilt Libavius mit: Vox Tur- thi ex Arabum sermone, quo seu corticem herbae ferulaceae seu ilicem signat, in chymiam irrepsit, propter conformem fortassis ef- tum, qui deprehensus est in mercurio certis modis in arcanum red- ta. Itaque etiam ne quis vegetale turbith intelligeret, adjecerunt neralе. Schwefelſaures Queckſilberoxyd.

Das Queckſilberchlorid ſtellte Geber bereits dar. In ſeiner Schrift inventione veritatis giebt er dafür folgende Anweiſung: Argentum rum sic sublima. Sume de eo libram unam, vitrioli rubificati libras , aluminis rochae calcinati libram unam, et salis communis libram , et salis petrae quartam partem, et incorporatum sublima, et ge album, densum, clarum et ponderosum, quod circa vasis spon- inventum fuerit, et serva, ut tibi de aliis scripsimus. Sed si in sublimatione inventum fuerit turbidum vel immundum, quod accidere poterit propter tuam negligentiam, illud cum eisdem fe- noveris iterum sublimare, et serva. Eine ähnliche Vorſchrift gab bertus Magnus in ſeiner Schrift Compositum de compositis, doch den Alaun und den Salpeter weg. Zu Baſilius Valentinus' war der Sublimat ſchon Handelswaare; dieſer Scheidekünſtler hielt bereits die Salzſäure für einen Beſtandtheil dieſes Körpers, und er , daß aus der Löſung deſſelben durch Eiſen metalliſches Queckſilber Queckſilberchlorid

Queckſilberchlorid. ausgeſchieden wird. In der »Offenbarung der verborgenen Han ſagt er: Recipe Mercurii sublimati, wie man ihn bei den Krä kauffen pfleget, und vom Vitriol und Saltz ſublimirt worden; denn (Merkur) »führet die quintam essentiam spiritus salis in der subl mit auf. — — Den Mercurium sublimatum reibe gar klein, leg ihn Eiſenblech ganz dünn auseinander gebreitet in Keller, laß es etliche N Nacht ſtehen, ſo fleußt ein Waſſer davon, auch revificirt ſich Heiß bereitete ſalpeterſaure Queckſilberlöſung zur Trockne abzudampfe das zurückbleibende Salz mit calcinirtem Vitriol und Kochſalz zu ſub ſchrieb N. Lemery in ſeinem Cours de chymie (1675) vor. — L reitungsweiſe aus ſchwefelſaurem Queckſilberoxyd und Kochſalz lehrt Kunkel in ſeinem Laboratorio chymico (welches 1716 publicirt er ſagt: »der beſte Mercurius sublimatus, ſo in der Chymie zu geb und mir gefallen, iſt dieſer, wann ich ein recht hoch von aller Phleg ſchiedenes Oleum Vitrioli nehme, mit dem Mercurio vivo ana, es nicht wohl rectificiret, ein Theil Mercurii und anderthalb Theil de und ziehe ſolch oleum davon, bis der Mercurius aller coaguliret iſt ſen weißen Praecipitat mit Sale communi ana sublimiret, giebt ſchönen corrosiviſchen Sublimat.« Dieſelbe Methode beſchrieb der Fr Boulduc in den Pariſer Memoiren für 1730 als neu. — Sublim naſſem Wege lehrte Monnet in den Schriften der Stockholmer Ak 1771 darſtellen; aus einer Miſchung von Queckſilberſolution und K ſchieße Sublimat an, ebenſo bei dem Erkalten einer Miſchung der Löſung des Queckſilbers in Salpeterſäure mit Salzſäure.

Baſilius Valentinus hatte ſchon die Salzſäure als einen ſtandtheil des Aetzſublimats betrachtet; nach ihm glaubten viele Ch wegen der Bereitung dieſes Präparats mit Vitriol, es ſei darin Vi enthalten, und dieſes verurſache das Aetzendſein. N. Lemery ver 1709 dieſe Anſicht. Boerhave urtheilt von dem Sublimat, welch als ein Vitriolum (Metallſalz, vergl. Theil III, Seite 64 f.) bez in ſeinen Elementis chemiae: Basis hujus Vitrioli Argentum viv rissimum, altera pars est spiritus Salis marini omnium mercuri qui ulla arte fieri potest, hic forma solida existens. Daß der S mat längere Zeit als eine Verbindung von Salzſäure mit metalli Queckſilber angeſehen, und wie dieſe Anſicht berichtigt wurde, haben w III. Theile, Seite 79 ff. betrachtet.

Das reguliniſche Queckſilber und der Sublimat wurden als Mercurius Queckſilberchlor
s und Mercurius sublimatus unterſchieden, aber die verworrene Sprache
Alchemiſten ließ ſie den letzteren manchmal ſelbſt als Mercurium vivum
imatum bezeichnen. So ſagt Baſilius Valentinus in einer
lle ſeiner »Handgriffe«, welche dadurch intereſſant iſt, daß in ihr der
cipitation des metalliſchen Queckſilbers aus Sublimatlöſung durch ſchwef-
Säure (ein Gemiſch von dieſer und von Schwefelſäure wurde durch
illation kupferhaltigen Vitriols als spiritus vitrioli erhalten) erwähnt
: »Nimm Mercurium vivum, der ſiebenmal sublimirt und ſchneeweiß
ein halbes Pfund, reib und ſtoß ihn aufs kleinſte, und geuß darauf
gute Quantität ſcharfen Eſſig, ſeuds über dem Feuer eine gute Stunde
mehr, — — hebe es vom Feuer, laß es kalt werden, und den Mer-
um wohl zu Boden ſitzen, bis der Eſſig ganz lauter worden; will ers
t bald thun, ſo tröpfle ein wenig spiritum Vitrioli in den Eſſig, der
gt es nieder, denn der Vitriol ſchlägt nieder Mercurium vivum; — —
ſ alsdann den Eſſig ab vom Niederſchlag, ſo findeſt du den Mercurium
einen kalten Schlich«. — Sonſt wurde der Sublimat ſeiner heftigen
kungen wegen manchmal auch als Draco bezeichnet, und als ein vor-
liches Mittel, den reguliniſchen Zuſtand vieler Metalle zu vernichten,
) als mors oder malleus metallorum.

Viele Beſorgniſſe erregte in den beiden letzten Jahrhunderten der Ver-
t, der meiſte käufliche Sublimat ſei mit Arſenik verfälſcht. Ein Deut-
, Jeremias Barth, von welchem 1615 Anmerkungen zu Be-
n's Tirocinium chemicum herauskamen, brachte zuerſt dieſe Meinung
er verſicherte, wo man den Sublimat im Großen bereite, ſetze man
viel weißen Arſenik hinzu, denn dadurch ſublimire er ſchneller und
e ſchwerer. Glaſer in ſeinem Traité de chymie (1663) und meh-
Andere leugneten zwar die Möglichkeit einer ſolchen Verfälſchung, aber
Glaube daran war allgemein; namentlich ſprachen ihn Boyle in ſeiner
ndlung de infido experimentorum successu (1661) aus: quod subli-
m admisto arsenico fucari soleat, vulgo notissimum est, und N.
ery in ſeinem Cours de chymie (1675): On rencontre souvent
les boutiques des Droguistes du Sublimé corrosif fait avec l'arse-
Or pour en estre asseuré, il ne faut que le frotter avec un peu
l de Tartre; s'il noircit il y a infailliblement de l'arsenic, au con-
: s'il jaunit, il est bon. Daß man aus dieſer Erſcheinung nicht auf

Queckſilberchlorid. einen Arſenikgehalt ſchließen dürfe, behauptete zuerſt Barchuſen in ſeiner Pyrosophia (1696), ebenſo Boulduc in einer der Pariſer Akademie 1699 vorgelegten Arbeit (der jedoch in einigen Nebenſachen von Barchuſen abwich) und L. Lemery 1734, welcher zeigte, daß ſchwarze Färbung hauptſächlich dann eintritt, wenn der Sublimat weniger ätzend (mit Calomel verunreinigt) iſt. Doch erhielt ſich das einmal verbreitete Vorurtheil ſo lange, daß noch Wiegleb, gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts, daſſelbe bekämpfen mußte.

Queckſilberchlorür. Die älteren Vorſchriften zur Bereitung des Sublimats weichen in Beziehung auf die anzuwendende Menge Queckſilber ſo von einander ab, daß gewiß oft Gemenge aus Calomel und Sublimat, manchmal auch nur das erſtere, erhalten wurden, und die Bezeichnung Mercurius sublimatus ging auf beide Präparate. Man unterſchied ſie hauptſächlich in mediciniſcher Beziehung, und das Calomel ſcheint ſchon im 16. Jahrhundert arzneilich angewandt worden zu ſein. Quercetanus ſoll ſich deſſelben bedient haben; wenigſtens wurde es im 17. Jahrhundert oft als Panchymachogum Quercetani (auch als Panchymachogum minerale) bezeichnet. Libavius ſagt in dem Regiſter zu dem II. Theile ſeiner Commentarien (1606), als aquila alba werde auch ein liquor viscosus ex sublimato albo philosophice praeparato bezeichnet (ſonſt bedeutete aquila alba jeden weißen Körper, welcher auffliegen, d. i. ſublimiren, kann, namentlich den Salmiak, ſeit dem 17. Jahrhundert aber vorzugsweiſe das Calomel). Verſteckt beſchrieb die Zubereitung des Calomels Oswald Croll 1608 in ſeiner Basilica chymica, offen in demſelben Jahre Beguin in ſeinem Tirocinio chemico (nach dieſem ſollen Sublimat, metalliſches Queckſilber und rothcalcinirtes Eiſen ſublimirt werden). Das Präparat wurde zu jener Zeit als Draco mitigatus oder Manna metallorum bezeichnet, auch als Mercurius dulcis (ſo heißt er namentlich bei Sylvius de le Boë) und als verſüßter Sublimat (sublimé doux heißt er bei N. Lemery, aber außerdem auch aquila alba, und Macquer gab noch 1778 an, der letztere Name ſei der gebräuchlichſte). Ueber die unpaſſende Bezeichnung Calomel (καλομελας, ſchön ſchwarz) weiß ich nur anzugeben, daß ſie in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts (von England aus?) ſich einführte, und daß man damit das Calomel der Engländer (ſiebenmal ſublimirtes verſüßtes Queckſilber) von dem Calomel der Franzoſen (dreimal ſublimirtem oder gewöhnlichem ver-

ſüßten Queckſilber) unterſchied. Je nach der Anzahl der Sublimationen Queckſilber
wurde das verſüßte Queckſilber überhaupt verſchieden bezeichnet; die Panacée mercurielle, die einem gewiſſen Le Brune im Anfange des vorigen Jahrhunderts vielen Ruf verſchaffte, und deren Bereitungsweiſe auf Befehl Ludwig's des XIV. angekauft und veröffentlicht wurde, war neunmal ſublimirtes und mit Weingeiſt digerirtes. — Daß auch ohne Sublimat, durch Erhitzen von Queckſilber, Kochſalz und calcinirtem Vitriol, verſüßtes Queckſilber gewonnen werden kann, behauptete zuerſt Le Mort in ſeiner Chymia medico-physica, ratione et experientia nobilitata (1696). — Calomel von etwa beigemiſchtem Sublimat durch Auswaſchen mit Waſſer zu befreien, empfahl ſchon Zwelffer in ſeiner Mantissa spagyrica (1652).

Die Darſtellung des Calomels auf naſſem Wege läßt ſich gleichfalls weit zurück verfolgen; daſſelbe erhielt ſo vielleicht ſchon Johann von Rocquetaillade im 14. Jahrhundert, deſſen Liber lucis ſehr undeutlich eines Präcipitats erwähnt, welcher aus Queckſilber, Salpeterſäure und Salmiak zu erlangen ſei, und ſublimirt werden könne (vergl. Theil II, Seite 228). In N. Lemery's Cours de chymie wird als precipité blanc ein Präparat bezeichnet, welches aus kalt bereiteter ſalpeterſaurer Queckſilberſolution mit Kochſalzlöſung (und ſehr wenig Salmiakgeiſt) niedergeſchlagen werden ſoll; Lemery beſpricht, daß das Kochſalz für ſich die Queckſilberſolution präcipitire und daß die Salzſäure daſſelbe thue; der Niederſchlag enthalte etwas mehr Säure als der auf trocknem Wege dargeſtellte verſüßte Sublimat, und ſei in kleinerer Doſis anzuwenden, aber wenn man den erſteren ſublimire, ſo unterſcheide er ſich nicht vom zweiten. In Boerhave's Elementis chemiae (1732) wird gleichfalls der Niederſchlag aus ganz geſättigter und verdünnter ſalpeterſaurer Queckſilberſolution mit Kochſalzlöſung als Mercurius praecipitatus albus bezeichnet; Kunkel ſagt in ſeinem Laboratorio chymico, der Niederſchlag aus Queckſilberſolution mit Kochſalz werde lac mercurii genannt. Daß ein ſolcher Niederſchlag nichts Anderes als verſüßter Sublimat iſt (was übrigens ſchon Neumann in ſeinen 1740 veröffentlichten Praelectionibus chymicis behauptet hatte), bewies Scheele in den Schriften der Stockholmer Akademie für 1778, und er wird gewöhnlich als Entdecker dieſer Methode angeführt.

N. Lemery ſah die Verſchiedenheit in den Wirkungen des ätzenden und des verſüßten Sublimats als darauf beruhend an, daß in dem letzteren die Säure an mehr Queckſilber gebunden, gewiſſermaßen verdünnter, ſei;

eſilberchlorür. er betrachtete alſo beide Präparate als Verbindungen von Queckſilber mit mehr oder weniger Salzſäure. Derſelben Anſicht war Barchuſen. Später, nach der Entdeckung des Chlors, nahmen mehrere Chemiker an, im Calomel ſei gewöhnliche Salzſäure, im Aetzſublimat dephlogiſtiſirte oder oxydirte Salzſäure (Chlor) mit Queckſilber vereinigt; nachher betrachtete man beide Körper als Verbindungen von Salzſäure mit unvollkommenem oder vollkommenem Queckſilberoxyd (Oxydul oder Oxyd), bis H. Davy's Lehre über die Verbindungen des Chlors mit Metallen angenommen wurde.

ier Präcipitat. Verſchiedene Queckſilberverbindungen wurden als weißer Präcipitat bezeichnet (ſo das auf naſſem Wege bereitete Calomel nach N. Lemery und Boerhave, wie eben angeführt); vorzugsweiſe wurde aber dieſer Name den Niederſchlägen beigelegt, die jetzt als Chlorqueckſilber-Amidqueckſilber Salmiak und als Chlorqueckſilber-Amidqueckſilber betrachtet werden. Die erſtere Verbindung ſtellte wohl zuerſt Raymund Lull dar, deſſen Testamentum eine verworrene Vorſchrift enthält, aus ſalpeterſaurer Queckſilberlöſung durch Zuſatz von Salmiak und Weinſteinſalz ein perfectum praecipitatum darzuſtellen. Lull wollte, daß dieſer Körper gewaſchen und in gelinder Hitze getrocknet werde, und er kannte ſchon die Schmelzbarkeit deſſelben; in einem Löffel erhitzt, werde er wie mel vel pix liquida; haec materia super ignem permanebit instar olei; amota autem ab igne congelabitur. Später wurde dieſes Präparat meiſt durch Fällen einer Aetzlöſung von Aetzſublimat und Salmiak mittelſt kohlenſauren fixen Alkali bereitet; als der Urheber dieſer Darſtellungsweiſe wird N. Lemery genannt. Daß der nach Lull's Methode bereitete Niederſchlag ein anderer ſei, als der aus Queckſilberſolution mit Kochſalz entſtehende, wußte Kunkel; in ſeinem Laboratorio chymico ſagt er, nachdem er angeführt, daß beide als lac mercurii bezeichnet und arzneilich angewandt werden: „Ob nun beide in der Medicin einerlei Effect haben, das laſſe ich denen Herren Medicis und Chyrurgis über. Im examine chymico ſind ſie ſehr different.“ — Mit dieſer Verbindung wurde lange die andere, oben angeführte, verwechſelt, welche durch Fällen der Sublimatlöſung mit Ammoniak entſteht. Daß ſich ſo ein Präcipitat bildet, wußte ſchon N. Lemery, verwechſelte ihn aber auch mit dem auf naſſem Wege dargeſtellten Calomel. Den weißen Präcipitat zum Arzneigebrauch auf die letztere Art zu bereiten verordneten mehrere Pharmakopöen, nach dem Vorgange der Edinburger

ſich aus Sublimatlöſung mit Ammoniak, oder mit Salmiak und koh- Weißer Präc
rem fixen Alkali, verſchiedene Niederſchläge bilden, erkannte Wöh-
838.

Die Verbindung von Sublimat mit Salmiak wurde von den Jatro- Alembroths
ern (ſeit Paracelſus oder ſchon früher?) als Alembrothſalz bezeich-
auch als Salz der Kunſt, Weisheit oder Wiſſenſchaft. Der erſtere
n ſollte wohl den Begriff ἄμβροτος (unſterblich, göttlich) einſchließen.

Kryſtalliſirtes ſalpeterſaures Queckſilber (Oxydul oder Oxyd?) ſtellte Salpeterſau
Queckſilbe
Baſilius Valentinus dar. In ſeinen Schlußreden ſagt er:
iolum Mercurii wird leichtlich gemacht mit einem aqua fort aus Sal-
und Alaun distillirt ana, ſo er darinnen solviret wird, ſo ſchießen
llen einem Vitriol ganz gleich: daſſelbe wieder abluirt, und mit Spi-
Vini, ſo zuvor mit ſeinem Sale Tartari rectificirt, alsdenn purificirt
um ſüßen Oehl gemacht, iſt eine edle Medicin ad Luem Gallicam,
t alte Schäden, Schwindſucht, Harn-Winde, die Gicht, und viele
heiten jagt ſie aus dem menſchlichen Leibe«. Daß ſalpeterſaure Queck-
olution die Haut roth färbt, erwähnt Libavius 1597 in ſeiner
ſt de judicio aquarum mineralium (cutis humana rubescit solutione
rgyri in aqua forti). Das aus ſalpeterſaurer Queckſilberſolution
me Salz wurde als Queckſilberſalpeter bezeichnet (als mercury nitre
zu Boyle's Zeit), lange aber auch als Queckſilbervitriol (ſo heißt es
bei Boerhave argenti vivi vitriolum). Daß Bergman die heiß
ie kalt bereitete ſalpeterſaure Queckſilberlöſung nach ihren Reactionen
chied, wurde ſchon (Seite 184) angeführt; derſelbe unterſchied auch die
eiden Löſungen anſchießenden Salze. Die genauere Erkenntniß der
ndungen, welche Salpeterſäure mit Queckſilberoxydul und Queckſilber-
ilden kann, gehört aber der neueren Zeit an.

Die Alten wußten, daß ſich das Queckſilber mit Metallen ver- Amalgam
; Plinius' Angabe: perrumpit vasa permanans tabe dira, geht
ar auf Beobachtungen über das Verhalten des Queckſilbers in me-
en Gefäßen. Vorzugsweiſe waren die Alten mit der Amalgamation
oldes bekannt, und wandten ſie zur Reinigung dieſes Metalls von
s und anderen Subſtanzen und zur Vergoldung an. Plinius
en dem Queckſilber: Optime purgat aurum, ceteras ejus sordes

Amalgame. exspuens crebro jactatu fictilibus in vasis. — Sed ut ipsum ab auro discedat, in pelles subactas effunditur, per quas sudoris vice defluens, purum relinquit aurum. Ergo et cum aera inaurantur, sublitum bracteis pertinacissime retinet. Genauer giebt Vitruvius an, wie man aus den abgetragenen mit Gold geſtickten Kleidern dieſes Metall wiedergewann: Cumque in veste intextum est aurum, eaque vestis contrita, propter vetustatem, usum non habet honestum: panni in fictilibus vasis impositi supra ignem comburuntur. Is cinis conjicitur in aquam, et additur ei argentum vivum; id autem omnes micas auri corripit in se, et cogit secum coire; aqua defusa, cum id in pannum infunditur, et ibi manibus premitur, argentum per panni raritates propter liquorem extra labitur, aurum compressione coactum intra purum invenitur.

Iſidorus Hiſpalienſis im 7. Jahrhundert wußte gleichfalls, daß ſich das Queckſilber mit Metallen verbindet: argentum vivum servatur melius in vitreis vasis, cum caeteras materias perforat. Genauer ſpricht von mehreren ſolcher Verbindungen in dem folgenden Jahrhundert Geber. In ſeiner Summa perfectionis magisterii ſagt er: Mercurius adhaeret tribus mineralibus de facili, Saturno (Blei) scilicet, Jovi (Zinn) et Soli (Gold). Lunae (Silber) autem magis difficulter. Veneri (Kupfer) difficilius quam Lunae. Marti autem nullo modo, nisi per artificium. Est enim amicabilis et metallis placabilis. Solvuntur Jupiter et Saturnus, Luna et Venus ab eo. In demſelben Werke ſpricht Geber ſeine noch einmal von dem Anquicken des Kupfers; die medicina Venerem dealbans ſei zweifacher Art, Queckſilber und Arſenik; die Vorſchrift, wie die erſtere zu gebrauchen, iſt undeutlich: Solvitur argentum vivum praecipitatum, et solvitur similiter Veneris calcinatio, et hae ambae solutiones commiscentur in unum, deinde vero coagulantur, et super ipsius Veneris corpus projiciatur eorum medicina. Haec enim dealbat et mundat. Vielleicht präcipitirte Geber gleichzeitig metalliſches Queckſilber auf Kupfer. — Daß das Kupfer durch Queckſilber weiß gefärbt wird, kannte man ſchon frühe als ein Reagens auf den letzteren Körper; ſo meint Albertus Magnus in ſeiner Schrift de rebus metallicis, in der Marcasita (Kies) ſei Queckſilber enthalten; Marcasitam argenti vivi substantiam manifestatur habere sensibiliter; nam albedinem praestat Veneri argenti, quemadmodum et ipsum argentum vivum. — Petrus Bonus Ferrarius, in ſeinem Tractat von natürlichen Dingen, gab zur Bereitung

Kupferamalgams die Vorſchrift, Kupfer aus Vitriollöſung mit Eiſen präcipitiren und mit Queckſilber zu vereinigen. Amalgame.

Hinſichtlich der Kenntniß Glauber's über die verſchieden große Neigung des Queckſilbers zur Verbindung mit den verſchiedenen Metallen vergl. eil II, Seite 295.

Vielfach beſchäftigten ſich die Alchemiſten mit der Aufgabe, Eiſenamalgama zu machen, was ſchon Geber für ein ſchweres Kunſtſtück erklärt te. Die erſte Anleitung dazu finde ich bei Libavius; in dem II. eile ſeiner Commentariorum Alchemiae, in der Abhandlung de natura tallorum, ſagt er, die Vereinigung des Queckſilbers mit Metallen mißge bisweilen wegen der Verunreinigungen, aber durch ſcharfe Mittel könne n das Metall reinigen und mit Queckſilber verbinden, quomodo ferrum ıo tartarisato et ammoniato, vel aceto soluti ammoniaci etc., vel coitio ita conciliatur mercurio, ut postea non possint facile separari. randt behauptete in den Schriften der Stockholmer Akademie für 1751, Eiſen könne man ein Amalgam machen, wenn man es mit Queckr, etwas Eiſenvitriol und Waſſer zuſammenreibe; doch ſcheide ſich das en bald wieder ab. Der Steuereinnehmer J. F. Vogel zu Brehna in chſen gab 1789 dieſelbe Vorſchrift, nur daß er ſtatt Vitriol Alaun zu men rieth; 1783 hatte derſelbe gerathen, Zinkamalgama mit Eiſenvil und Waſſer zu reiben.

Während man jetzt weiß, daß bei der Bildung eines Amalgams Erung eintritt, behauptete man früher das Gegentheil. So theilte Soa in den Schriften der deutſchen Naturforſcher 1682 eine Beobachtung , wonach Queckſilber in der flachen Hand mit Goldſtaub gemiſcht unerlich warm werde. Daß bei der Amalgamirung von Zinn, oder der miſchung von Bleiamalgam und Wismuthamalgam, Temperaturerigung eintritt, beobachtete zuerſt Demachy (Recueil de dissertations sico-chymiques, 1774).

Die Bezeichnung Amalgama kommt bereits in den Schriften des im Jahrhundert lebenden Thomas von Aquino vor. Sie ſoll aus r Verunſtaltung des griechiſchen Wortes *μάλαγμα* (erweichender oder her Körper) entſtanden ſein (amalgama corruptum vocabulum esse ex eco *μάλαγμα*, non dubitant, ſagt Libavius in dem I. Theile ſeiner mentariorum Alchemiae).

Silber. Das Silber gehört zu den am frühſten bekannten Metallen; Moſes erwähnt bereits deſſelben. In mehreren der älteren Sprachen deutet die Bezeichnung dieſes Metalls auf ſeine Farbe hin; ſo namentlich in der griechiſchen (ἄργυρος Silber; ἀργός, weiß). Daß für ein ſo lange bekanntes Metall der Entdecker nicht anzugeben iſt, verſteht ſich von ſelbſt, und wenn von den Alten in dieſer Hinſicht beſtimmte Namen genannt werden, ſo mögen ſich dieſe auf Endeckung des Vorkommens, nicht aber des Metalls ſelbſt, beziehen (ſo ſagt Plinius: argentum invenit Erichthonius Atheniensis; ut alii, Aeacus). — Den Alten ſcheint bereits bekannt geweſen zu ſein, daß das reine Silber nach dem Schmelzen an der Luft bei dem Erkalten eine blaſenförmig erhobene Oberfläche annimmt; nur ſo läßt es ſich erklären, daß bei Suetonius das reine Silber als argentum pustulatum bezeichnet wird.

Die Alten gewannen das Silber aus ſeinen Erzen, indem ſie es mit Blei auszogen, und dann von dieſem ſchieden; nähere Angaben hierüber habe ich im II. Theile, Seite 38 f., mitgetheilt. Dieſe Methode war lange die alleinig angewandte (der Ausdruck Saigern kommt bei Baſilius Valentinus vor). — Der Amalgamationsproceß ſcheint in der Metallurgie zunächſt auf die Gewinnung des Goldes Anwendung gefunden zu haben; es mußten dazu die Erfahrungen, welche ſchon die Alten gemacht hatten (vergl. Seite 195 f.), Anlaß geben, auch erwähnt Agricola in ſeiner Schrift de re metallica des Amalgamationsproceſſes nur in dieſer Beziehung. Doch ſagt ſchon Biringuccio in ſeiner Pirotechnia (1540), man könne aus gold- oder ſilberhaltigen Erzen oder Schlacken, oder auch dem Abfall bei anderen Arbeiten, welcher dieſe Körper enthalte, beide Metalle mit Queckſilber ausziehen, wenn man ſie mit Queckſilber und Eſſig oder Waſſer, in welchem Sublimat, Grünſpan und Kupfer aufgelöſt ſei, anhaltend reibe, und das gebildete Amalgam zerlege. — Zur Ausführung des Silbers wandte man dieſen Proceß am frühſten in Mexico an: und zwar wurde dies zuerſt 1557 von einem gewiſſen Bartholomäus von Medina verſucht, und ſeit 1566 im Großen ausgeführt. Peru Fernandez de Velasco erbot ſich 1571, das neue Verfahren in Peru zu Potoſi, einzuführen, was 1574 ſtatthatte. Die dabei befolgte Methode (das Silbererz in kupfernen Gefäßen mit Kochſalz und Queckſilber zu behandeln und das abgeſchiedene Amalgam durch Ausdrücken und Erhitzen zu zerlegen) beſchrieb zuerſt der Jeſuit Joſeph Acoſta in ſeiner

Historia natural y moral de las Indias (1590). — Der Zuſatz von Silber
ſchwefelſaurem Kupfer und Eiſen (geröſtetem Kies, Magiſtral) während der Amalgamation ſcheint ſchon bei dem älteſten mexicaniſchen Verfahren ſtattgefunden zu haben; Eiſen zuzuſetzen, wodurch einem größeren Verluſt an Queckſilber vorgebeugt werde, rieth zuerſt ein peruvianiſcher Bergmann, Carlos Corſo de Leca, 1586. In Europa wurde das Amalgamationsverfahren zuerſt durch den öſterreichiſchen Bergrath von Born eingeführt; die erſten Verſuche ſtellte er 1780 bis 1785 zu Schemnitz in Ungarn an. — Ueber die verſchiedenen Vorſchläge, aus Chlorſilber reines Silber darzuſtellen, vergl. unten die Geſchichte des erſteren Körpers.

Von den in Waſſer löslichen Silberſalzen wurde früher hauptſächlich das ſalpeterſaure beachtet. Die im 15. Jahrhundert von Paul Eck geſchriebene Clavis philosophorum erwähnt bereits der baumförmigen Auswüchſe, welche ſich zeigen, wenn Queckſilber mit ſalpeterſaurer Silberſolution zuſammen iſt; derſelben Erſcheinung, welche nachher als arbor Dianae, Silberbaum, bezeichnet wurde, gedenkt Porta in ſeiner Magia naturalis (1567). Dieſe Präcipitation des Silbers mit Queckſilber kannte auch Boyle (nach ſeiner Abhandlung of the mechanical causes of chemical precipitation, 1675, und mehreren ſeiner anderen Schriften) ſehr gut, ebenſo die mit Kupfer, deren ſchon Baſilius Valentinus (vergl. Theil II, Seite 292) und als einer bekannten Sache Kunkel (in ſeinem Laboratorio chymico) erwähnt. — Ueber die Reaction zwiſchen Silberlöſung und Salzſäure vergl. unten bei Chlorſilber. — Daß flüchtiges Alkali den Niederſchlag, welchen es mit Silberlöſung giebt, wieder auflöſt, erwähnt Glauber mehrmals in ſeinen Furnis novis philosophicis (1648); er kannte auch bereits die Kryſtalle, welche aus der mit flüchtigem Alkali überſättigten Löſung des Silbers in Salpeterſäure anſchießen (das ſalpeterſaure und Silberoxyd-Ammoniak), und die er als ein vitriolum lunae (ſilberhaltiges Metallſalz) bezeichnete. Auf die Löslichkeit des durch flüchtiges Alkali in einer Silberſolution entſtehenden Niederſchlages in einem Ueberſchuß des Fällungsmittels machte ſpäter (1745) wieder Marggraf aufmerkſam. — Der Letztere zeigte auch (1746), daß das Silber mit vegetabiliſchen Säuren verbunden werden könne, woran man bisher, wegen der Unlöslichkeit des Silbers in ſolchen Säuren, vielfach gezweifelt hatte (noch 1732 hatte Boerhave als unterſcheidendes Kennzeichen der vegetabiliſchen und der mineraliſchen Säuren angegeben, daß nur die letzteren ſich mit Gold, Silber und Queck-

Silberſalze

ſilber direct verbinden); Marggraf's Vorſchrift war, den Niederſchlag aus Silberſolution durch Alkali mit den Pflanzenſäuren zuſammenzubringen.

ſalpeterſaures Silberoxyd.

Das ſalpeterſaure Silberoxyd im kryſtalliſirten Zuſtande darzuſtellen, lehrte ſchon Geber; er ſagt in ſeiner Schrift de inventione veritatis: Dissolve Lunam (Silber) calcinatam in aqua dissolutiva (Salpeterſäure, vergl. Theil III, Seite 228), quo facto, coque eam in phyala cum longo collo, non obturato ori per diem solum, usque quo consumetur ad ejus tertiam partem aquae, quo peracto pone in loco frigido, et devenient lapilli ad modum cristalli fusibiles. — Albertus Magnus, in ſeiner Schrift Compositum de compositis, wußte, daß die Auflöſung des Silbers in Salpeterſäure die Haut dauernd ſchwarz färbt (tingit cutem hominis nigro colore et difficulter mobili). Unter den Jatrochemikern lenkte die Aufmerkſamkeit auf das ſalpeterſaure Silber zuerſt, gegen die Mitte des 17. Jahrhunderts, Angelus Sala, in ſeiner Septem planetarum terrestrium spagyrica recensio; dieſes Salz heißt bei ihm Crystalli Dianae oder magisterium argenti, und er lehrte bereits durch Schmelzen den ſogenannten Höllenſtein daraus bereiten. Oft auch wurde dieſes Salz im kryſtalliſirten Zuſtande als Silbervitriol bezeichnet (Crystaux d'argent appelez Vitriol de Lune heißt es bei N. Lemery, Vitriolum argenti bei Boerhave).

ſchwefelſaures Silberoxyd.

Schwefelſaures Silberoxyd in Auflöſung ſtellte Glauber dar; in ſeinen Furnis novis philosophicis (1648) ſagt er: »Solvire Rasuram Lunae mit einem rectificirten Oleo vitrioli, mit Zuthun Waſſers, doch nicht ſo viel als bei dem Marte und Venere geſchehen. Oder, welches noch beſſer iſt, solvire einen Calcem Lunae, welche aus dem Aqua forti entweder mit Kupfer oder mit Salzwaſſer praecipitiret iſt.« Boyle, nach ſeinen Considerations and Experiments touching the origin of qualities and forms, wußte, daß das Vitriolöl mit Silberſolution einen Niederſchlag giebt, welchen er, ſeiner Schmelzbarkeit wegen, mit dem Hornſilber verglich. Kunkel zeigte in ſeinem Laboratorio chymico, daß zur Auflöſung des Silbers in Vitriolöl Hitze angewandt werden muß; von dem Niederſchlage, welchen Vitriolöl mit ſalpeterſaurer Silberſolution hervorbringt, meinte er, es ſei eigentlich keine Präcipitation, ſondern eine Coagulation, denn der entſtehende Körper löſe ſich in Waſſer.

Vorgänge, bei welchen ſich Chlorſilber bildet, waren bereits den Alten bekannt; ſo z. B. mußte dieſer Körper bei der Cementation ſilberhaltigen Goldes (vergl. Theil II, Seite 39) entſtehen, und auf die Bildung von ſich ſchwärzendem Chlorſilber ſcheint auch Plinius' Angabe über die Färbung des Silbers zu gehen: Argentum medicatis aquis (Schwefelwaſſer ſind wohl gemeint) inficitur, atque etiam afflatu salso, sicut in mediterraneis Hispaniae. Eine Wahrnehmung der Bildung von violettem Chlorſilber liegt auch vielleicht dem Ausſpruche zu Grunde, welchen Geber in ſeiner Summa perfectionis magisterii thut, wo er von dem Silber handelt: Super fumum autem acutum, sicut aceti, salis armoniaci et agrestae, fit caelestinus color mirabilis. Mit Gewißheit möchte ich auch nicht darüber entſcheiden, ob folgende Stelle aus des Raymund Lull Experimentis auf die Bildung von Chlorſilber geht; er ſpricht von der Bereitung der Salpeterſäure aus rohem Salpeter, und giebt den Rath: Sed prius dictae aquae debent purgari a suo phlegmate, cum aliquanto argenti, ut pinguedo salis nitri recedat *). Ausdrücklich ſagt aber Baſilius Chlorſil

*) Sollte das, was von Raymund Lull hier pinguedo salis nitri genannt wird, Chlorſilber geweſen ſein, ſo iſt die angeführte Stelle die älteſte, welche ich in Beziehung auf die Reinigung der Salpeterſäure von Salzſäure kenne. Im 16. Jahrhundert war dieſe Reinigung gebräuchlich; Agricola giebt in ſeiner Schrift de re metallica, wo er von der Salpeterſäurebereitung handelt, eine Vorſchrift, nach welcher man zwar ſalzſäurefreies, aber dafür ſilberhaltiges, Scheidewaſſer erhält. Von dem Scheidewaſſer, welches man bei der Deſtillation von Salpeter und Vitriol erhält, ſoll man einen Theil in eine kleinere Flaſche thun, atque in eandem injiciatur dimidia argenti drachma, quod dissolutum aquam turbidam efficit liquidam; quae in ampullam, omnem reliquam aquam (valentem, Scheidewaſſer) continentem, infundatur, et quam primum feces in fundo resederint, aquis effusis auferantur, aquae vero ad usum reserventur. Eine ähnliche Vorſchrift enthalten auch des Paracelſus Archidoxa. Dieſe Operation nannte man clarificatio per argentum. Mehrere Schriftſteller um 1600 geben auch ſchon an, die ſo gereinigte Säure greife das Gold nicht an; aber eine annähernd richtige Angabe, auf was eigentlich dieſe clarificatio beruht, findet ſich erſt um 1700 etwa. Kunkel, welcher 1702 ſtarb, ſagt in ſeinem (erſt 1716 publicirten) Laboratorio chymico: »Ich muß vermelden, daß wann man einen reinen ſaubern Spiritum Nitri destilliren will, daß man den erſten Schuß« (die erſte Kryſtalliſation) »und ſchönſte Kryſtallen« (vom Salpeter) »nehmen muß, denn der andere Schuß, wann das Waſſer vom Nitro weiter eingekocht wird, hat zum öftern ſchon ein wenig von dem Sale communi. — — Der Spiritus Nitri, wie auch das Aqua fort, ſind zu probiren, wenn Reinigung Salpeterſäu Silber

hornſilber. Valentinus in ſeinen »Handgriffen«: »gemein Saltz ſchlägt nieder das)(« (Silber; vergl. die vollſtändige Stelle im II. Theile, Seite 292). In derſelben Schrift ſpricht er von einem »reinen geſchiedenen Silberkalk, der mit reinem Saltz niedergeſchlagen, und wieder wohl ausgeſüſſet, auch ganz trucken worden ſei«; auch von einem Körper, welcher aus Silber, Salpeterſäure und Kochſalz, das mit Kalk geglüht worden, erlangt werden ſoll, und welchen man ſo erhitzen ſoll, »daß die materia im Glaß wohl fließe; dann nimms aus, ſo iſt die Luna ſchön, durchſichtig und blaulecht, wie eine ultramarin«. — Deutlich handelt über den Niederſchlag, welchen Kochſalzwaſſer mit Silberlöſung hervorbringt, Libavius in ſeiner Alchymia (1595): Solutio (argenti) descenditur in hunc modum; sextuplum aquae calidae, in qua momentum salis sit solutum, in vas cupreum pinguedine non infectum inmitte. Affunde aquam solutionis argenti; commisce cum ligneo bacillo, et aqua vesiculas seu bullas ejicit, argentum vero descendit instar vermiculorum casei minutorum. Sine quiescere per diem medium, aut amplius, et colligitur argentum coloris coerulei, instar seri lactis. — — Calcem argenti (ita enim vocant e consueto) lava aqua dulci tepida aliquoties, ut abscedat acrimonia; sicca in levi concha; ea est calx lunae. — — Nota quod soleat etiam circa fundum haerere illa calx instar nubeculae, vel pelliculae, quam possis eximere cochleari. — Sonſt hieß dieſe Subſtanz damals auch lac argenti, Silbermilch; ihrer Schmelzbarkeit erwähnt Porta in ſeiner Magia naturalis (1567). Als Luna cornea, Hornſilber, wurde das geſchmolzene Chlorſilber zuerſt von Croll in deſſen Basilica chymica (1608) bezeichnet. Seiner Löslichkeit in Ammoniak erwähnt Glauber in ſeinen Furnis novis philosophicis (1648): »Man kann dieſelbe« (Silberſolution) »mit Saltzwaſſer niederſchlagen, abſüſſen und trucknen, giebt einen calcem, welcher mit gelindem Fewer ſchmeltzet, einer ſonderbahren Eigenſchaft, der ſich in spiritu urinae, salis armoniaci, cornu cervi, succini, suliginis et capillorum gern auf-ſolviren und in gute Medicamenta bereiten läßt«. — In der eben genannten Schrift ſagt er, man könne dieſen Niederſchlag reduciren, wenn man ihn mit lixivio salis tartari koche, abdunſte und

---

man ein wenig)(« (Silber) »darinnen solviret, als zum Exempel: ein halb oder ganz Quintlein in einer Untzen Waſſer, ſo kann man ſehen, welches am meiſten vom weißen Kalk fallen läßt, daſſelbe hat am meiſten Salz-

ge; in seiner Pharmacopoea spagyrica (1657) räth er aber ausdrück- Chlorsilber
die Silbermilch, wenn man sie reduciren wolle, nicht wie einen ge-
ichen Silberkalk zu behandeln, weil sie dann fast gänzlich in Rauch
en würde, sondern mit Weinsteinsalz oder mit Salpeter, Weinstein
Schwefel zu schmelzen, und weil doch auch da etwas im Rauch davon
diesen aufzufangen. — Boyle beobachtete die Schwärzung des Chlor-
, betrachtete aber in seinen Experimentis et considerationibus de
bus (1663) als die Ursache dieser Veränderung nicht das Licht, son-
die Luft. — N. Lemery rieth in seinem Cours de chymie (1675),
hornsilber mittelst schwarzen Flusses (durch Erhitzen von Salpeter,
tein und Kohle erhalten) zu reduciren, Kunkel in seinem (erst 1716
rten) Laboratorio chymico, Potasche zu diesem Zwecke anzuwenden,
ggraf 1749, das Hornsilber mit Ammoniak und Quecksilber zu be-
n, und das sich bildende Amalgam zu zerlegen. — Die Zerlegung
hlorsilbers durch Eisen beobachtete zuerst (1776) Sage.
Libavius, in der eben angeführten Schrift, gab an, der bei der Fäl-
on Silber mit Kochsalz entstehende Niederschlag wiege weniger, als
gewandte Silber (solet aliquid detrimenti, ut unius drachmae in
, sentiri). Daß schon Boyle das Gegentheil behauptete, und daß
ggraf bereits die Gewichtszunahme sehr annähernd richtig bestimmte,
im II. Theil, Seite 69 f., erwähnt *).

Zu dem, was ich schon oben 'Seite 199, über das Verhalten der Silberoxyd-Ammoniak.
salze zu Ammoniak angeführt, ist hier noch Folgendes nachzutragen.
detonirende Silberoxyd-Ammoniak scheint schon Kunkel gekannt zu
; er sagt in seinem Laboratorio chymico, wo er von der Niederschla-
des Silbers durch flüchtiges Laugensalz handelt: »Man soll aber wissen,
zischen diesem jetzt gemeldten« (flüchtigem Laugensalz, welches im festen

---

echt genau in quantitativer Beziehung, aber irrig in qualitativer, äußerte
h über die Bildung des Hornsilbers schon Kunkel. In seinem Labora-
rio chymico sagt er: »Solches« (daß manche Verbindungen schwer zu tren-
n sind) »sieht man bei der ☽« (Luna) »cornea, da 12 Loth ☽, 4 Loth
erra und Saltz aus dem gemeinen Saltz bei sich behält, welches durch Ab-
ugen unmöglich davon zu bringen«. 12 Loth Silber nehmen aber bei
r Verwandlung in Hornsilber um 3,93, also fast genau 4 Loth, an Ge-
icht zu.

Zuſtande, als sal volatile urinae, erhalten werden könne, alſo kohlenſaures war) »und zwiſchen demſelben, den man mit calce viva oder Aſche macht, noch ein großer Unterſchied ſei, denn dieſer letztere kann das Silber zum Fulmen praecipitiren, wenn es nemlich in rechter proportion bei einander iſt, ſonſt hat es keine Noth, und geſchicht ſelten, doch hat man ſich davor zu hüten«. — Berthollet lehrte ſpäter (1788) die Darſtellung des nach ihm benannten Knallſilbers kennen, und Higgins entdeckte (1795), daß ſich aus der Löſung des Silberoxyds in Ammoniak Kryſtalle abſetzen, welche er als das reine Knallſilber betrachtete.

Rothgültigerz. Es wurde im II. Theile, Seite 93, auf das Rothgültigerz (welches unter dieſem Namen ſchon bei Baſilius Valentinus erwähnt wird) als ein Mineral hingewieſen, in Beziehung auf welches ſchon früh Beobachtungen gemacht wurden, daß bei gleichbleibender Kryſtallgeſtalt die chemiſche Zuſammenſetzung variiren kann; hier habe ich die näheren Angaben darüber nachzutragen. Wie ſchon Henckel und Cronſtedt behauptet hatten, dieſes Mineral enthalte ſtets Arſenik als einen weſentlichen Beſtandtheil, ſo gab auch Scopoli (1772) Silber, Schwefel, Arſenik und Eiſen als ſeine Zuſammenſetzung an. Richtiger beſtimmte Bergman als weſentliche Beſtandtheile Silber, Arſenik und Schwefel. Dieſe Zuſammenſetzung wurde längere Zeit als die richtige angenommen, bis in dem letzten Decennium des vorigen Jahrhunderts ſehr verſchiedene Reſultate darüber erlangt wurden, ob in dem Rothgültigerz neben Silber und Schwefel Arſenik oder Antimon enthalten ſei; das letztere behaupteten Weſtrumb (1792), Klaproth (1795) und Vauquelin (1798), das erſtere der öſterreichiſche Bergrath J. B. Heim (1792), Lowitz (1794) und Lampadius (1796). Proust machte zuerſt (1804) darauf aufmerkſam, daß es zwei verſchiedene Species dieſer Mineralgattung gebe, wovon die eine Antimon, die andere Arſenik enthalte; doch wurde jetzt von den Meiſten Antimon, und nicht Arſenik, für einen weſentlichen Beſtandtheil gehalten. — Klaproth und Vauquelin glaubten, daß das Rothgültigerz Sauerſtoff (Antimonoxyd) enthalte. Bonsdorff widerlegte dies 1821, und beſtimmte es als aus Schwefelantimon und Schwefelſilber beſtehend. Werner hatte ſchon das in Rede ſtehende Mineral nach ſeinen äußeren Kennzeichen in lichtes und dunkles Rothgültigerz eingetheilt; 1827 machte Fuchs wieder auf den Arſenikgehalt mehrerer hierher gehöriger Mineralien aufmerkſam, worauf Breithaupt

te, daß der Arſengehalt dem lichten, der Antimongehalt dem dunklen thgültigerz zukommt.

Der Umſtand, daß das Gold meiſt gediegen vorkommt, und der leb- Gold.
te Glanz dieſes Metalls mußten es früh bekannt werden laſſen; ſeine hönheit, und daß es ſo leicht bearbeitbar iſt, mögen ihm zuerſt den hö- en Werth verſchafft haben, welcher ihm ſtets beigelegt wurde. In den eſten Schriften der Iſraeliten, die auf uns gekommen ſind, wird dieſes etalls und ſeiner Verarbeitung bereits erwähnt. Aller Grund iſt vor- nden zu glauben, daß die Kenntniß des Goldes in entferntere Zeiten hin- reicht, als die Geſchichte, und nicht die Entdeckung des Goldes, ſondern r die eines Fundortes deſſelben, kann gemeint ſein, wenn Plinius an- bt: Auri metalla et conflaturam Cadmus Phoenix (invenit) ad Pan- eum montem: ut alii, Thoas et Eaclis in Pancheia. Sonſt rühmt inius von dem Golde, daß es im Feuer unveränderlich iſt, und ſeine veränderlichkeit an der Luft und gegen Säuren (super cetera non rubigo a, non aerugo, non aliud ex ipso quod consumat bonitatem, mi- atve pondus. Jam contra salis et aceti succos, domitores rerum, nstantia). Er weiß, daß ſich das Gold gediegen findet, während den an- en Metallen die reguliniſche Geſtalt erſt durch metallurgiſche Proceſſe ge- en werden muß (quum cetera in metallis reperta igni perficiantur, c statim aurum est, consummatamque materiam protinus habet, quum invenitur). Die außerordentliche Dehnbarkeit des Goldes war damals on bekannt (nec aliud laxius dilatatur, aut numerosius dividitur, ut le cujus unciae in septingenas et quinquagenas, pluresque bracteas, aternum utroque digitorum, spargantur), und daß es ſich in feine Fä- n ziehen läßt (superque omnia netur, ac texitur lanae modo). Aber linius unterſchied bereits richtig die Ausdehnbarkeit (Ductilität) und die eichheit (welche ſich in der Nachgiebigkeit der Form bei dem Hämmern B. zeigt) als zwei verſchiedene Eigenſchaften; nach den angeführten Stel- n betrachtete er das Gold als das ausdehnbarſte Metall, aber er ſagt auch, Bildſamkeit der Subſtanz (facilitas materiae) ſtehe es dem Blei nach gl. die vollſtändige Stelle unten, Seite 221). — Die Vergleichung rö- ſcher Maaße und Gewichte mit den unſerigen iſt noch immer unſicher;

Gold. doch mögen hier einige Angaben darüber mitgetheilt werden, wie die Kunſt, das Gold auszudehnen, fortgeſchritten iſt. 1621 gab Merſenne an, daß die Pariſer Goldſchläger aus Einer Unze Gold 1600 Blätter ſchlagen, welche zuſammen eine Fläche von 105 Quadratfuß bedecken; 1686 Halley, daß Ein Gran Gold einen 98 Ellen langen Draht vergolde; 1711 Reaumur, daß Eine Unze Gold ſo dünn geſchlagen werden könne, daß ſie eine Fläche von 146½ Quadratfuß bedecke; und nach neueren Angaben kann Ein Gran Gold zu einer Oberfläche von 56,75 Quadratzoll Oberfläche (Eine Unze alſo zu einer Oberfläche von 189 Quadratfuß) ausgedehnt werden, und 1 Gran einen Silberdraht von ⅛ Meile Länge vergolden.

Daß das Gold bereits von den Alten durch Ausziehen mittelſt Blei und Abtreiben des letzteren dargeſtellt wurde, habe ich ſchon im II. Theile, Seite 38, angeführt; daß das unreine Gold durch Blei gereinigt wurde, berichtet Plinius ausdrücklich (mirum est, [aurum] ut purgetur cum plumbo coqui). Noch führt dieſer an, das Gold komme ſtets mit Silber verbunden vor, und wenn der fünfte Theil der Legirung Silber ſei, nenne man ſie Elektrum (wie den Bernſtein, wegen der blaſſeren gelben Farbe); omni auro inest argentum vario pondere, alibi dena, alibi nona, alibi octava parte. In uno tantum Galliae metallo, quod vocant Albicratense, tricesima sexta portio invenitur; ideo ceteris praeest. Ubicumque quinta argenti portio est, electrum vocatur). Daß die Alten zur Scheidung des Goldes vom Silber eine Cämentation anwandten, wurde im II. Theile, Seite 39, berichtet; auch die Verfahrungsweiſen ſpäterer Chemiker und die erſten Verſuche, beide Metalle auf naſſem Wege zu trennen, wurden da ſchon, Seite 41 f. und 53 f., angeführt. Zur Vervollſtändigung der dort mitgetheilten Angaben mögen noch folgende hier Platz finden. — Die Salpeterſäure ſoll zur Scheidung des Goldes und Silbers im Großen zuerſt in Venedig angewandt worden ſein, gegen das Ende des 15. Jahrhunderts; man ſoll dort damit aus dem ſpaniſchen Silber das Gold mit großem Vortheil ausgezogen haben. In dem Anfange des 16. Jahrhunderts ſcheint dieſes Verfahren in Frankreich im Großen ausgeübt worden zu ſein. Der Franzoſe Budé ſpricht davon in ſeiner 1516 zuerſt erſchienenen Schrift de asse als von einer neuen Sache; ein gewiſſer Le Cointe habe zu Paris ein chrysoplysium (wörtlich Goldwäſche, oder Goldſcheidung auf naſſem Wege) angelegt; es werde dazu eine aqua medicata, quam chrysulcam appellant, angewandt. Le Cointe habe ſich damit großen Reichthum erworben, und die Kunſt als

Scheidung von Gold und Silber.

Erbtheil ſeinem Sohne hinterlaſſen, welcher dann der einzige Goldſcheider zu Paris geweſen ſei. Dem letzteren kaufte der Pariſer Münzhof ſpäter das Geheimniß dieſer Kunſt ab. Zu derſelben Zeit ungefähr, wo dies geſchehen ſein mag, beſchrieb Biringuccio dieſe Scheidung in ſeiner Pirotechnia (1540), und Agricola ließ ſie durch ſeine Schrift de re metallica (1546) in Deutſchland bekannter werden (vergl. Theil II, Seite 54). Brandt behauptete 1748 in den Schriften der Stockholmer Akademie, bei der Einwirkung von Scheidewaſſer auf eine ſehr ſilberreiche Legirung löſe ſich Gold mit dem Silber auf. — Agricola ſagt in ſeiner Schrift de re metallica von der Zuſammenſetzung des Waſſers, womit man Gold und Silber ſcheide: In omnibus fere compositionibus inest atramentum sutorium (Vitriol) vel alumen, quod sola per se, magis tamen cum halinitro (Salpeter) conjuncta valeant ad separandum argentum ab auro. Hiernach könnte man glauben, und es iſt auch behauptet worden, daß Agricola außer der Anwendung des Scheidewaſſers auch die der Schwefelſäure zur Scheidung des Goldes und Silbers gekannt habe. Aber dies iſt doch zweifelhaft, weil alle Beſchreibungen der Scheidung ſich auf die Anwendung der Salpeterſäure beziehrn; auch bedeutet aqua ex atramento sutorio bei Agricola nicht Schwefelſäure, ſondern (mit Vitriol bereitetes) Scheidewaſſer. Es wird auch behauptet, Kunkel habe in ſeinem Laboratorio chymico die Schwefelſäure als ein Scheidungsmittel für Gold und Silber genannt; ich habe in dieſem Werke eine ſolche Angabe nicht auffinden können, wohl aber mehrere Vorſchriften, Goldkalk mit Vitriolöl zu vereinigen, und Eine Ausſage, das Vitriolöl löſe für ſich das Gold nicht auf. Auf das letztere machte auch Brandt 1748 aufmerkſam. Scheffer, welcher in den Schriften der Stockholmer Akademie für 1752 und 1753 zwei Abhandlungen über die Geſchichte der Metallſcheidung veröffentlichte, ſagt in der letzteren: »Die Vitriol- oder Schwefelſäure löſet das Silber ebenfalls auf, wenn kein Waſſer darunter iſt, aber das Gold rühret ſie nicht im geringſten an, ſo, daß Silber und Gold ſich auch dadurch vollkommen von einander ſondern laſſen. Aber eine ſolche Vitriolſäure iſt viel koſtbarer als die Salpeterſäure, und deßwegen iſt es nicht nützlich, ſie zu dieſer Abſicht zu brauchen, da es andere giebt, die weniger koſten.« D'Arcet führte 1802 die Scheidung des Goldes von Silber mittelſt Schwefelſäure in die Praxis ein. — Zur Scheidung einer goldreichen Legirung Königswaſſer (»spiritum salis, mit gemeinem Salpeter, den man darin zergehen läßt, geſtärket«, oder Salpeter- Scheidung Gold und

ſäure mit Salmiak vermiſcht) anzuwenden, rühmte als ein ganz neues Verfahren Glauber in ſeinen Furnis novis philosophicis (1648). — Auf Abſcheidung des in dem curſirenden Silber enthaltenen Goldes beruhete vielleicht Becher's Vorſchlag, Gold durch Bearbeitung von Meerſand und vielem Silber künſtlich zu erzeugen (vergl. Theil I, Seite 178), in welchem Falle alſo ſchon früh nach dem Ziele hingearbeitet worden wäre, welches jetzt glücklich erreicht wird.

Vergoldung. Der Vergoldung wird ſchon von Moſes erwähnt; doch beſtand damals dieſe Kunſt ohne Zweifel nur in dem Belegen mit dünn geſchlagenem Golde. Zu Plinius' Zeiten kannte man die Vergoldung von Marmor und Holz durch Aufkleben von Goldblättchen und auch die von Metallen (namentlich Kupfer) mittelſt Queckſilber. Doch ſind die Nachrichten, welche Plinius in letzterer Beziehung giebt, unvollſtändig; namentlich ſpricht er nicht von dem Erhitzen nach dem Auftragen des amalgamirten Goldes, was ohne Zweifel geſchah, und worauf ſich auch wohl die Ausſage bezieht, daß ſolchen Körpern, die man nicht erhitzen könne, lege man das Gold mittelſt Eiweiß auf (marmori et iis, quae candefieri non possunt, ovi candido illinitur [aurum]. — — Aes inaurari argento vivo, aut certe hydrargyro, legitimum erat. — — Namque aes cruciatur in primis, accensumque restinguitur sale, aceto, alumine. Postea exarenatur, an satis recoctum sit, splendore deprehendente; iterumque exhalatur igni, ut possit edomitum, mixtis pumice, alumine, argento vivo inductas accipere [auri] bracteas).

Werthverhältniß zwiſchen Gold und Silber. Zu Herodot's Zeit (in dem 5. Jahrhundert vor Chr.) war in Griechenland der Werth eines beſtimmten Gewichts Gold gleich dem des ſechzehnfachen Gewichts Silber. Der Werth des Goldes verringerte ſich, wegen der Menge Gold, welche von Perſien aus nach Griechenland kam, ſo daß der Werth des Goldes nur das Zwölf- bis Zehnfache von dem des Silbers war. Der Werth des Goldes erhöhte ſich wieder, als nach der Entdeckung von Amerika große Mengen Silber nach Europa kamen, ſo daß Ein Gewichtstheil Gold mit 14 bis 14½ Gewichtstheilen Silber gleichwerthig wurde.

Goldſolution; Reactionen derſelben. Die Auflöſung des Goldes findet ſich zuerſt bei den arabiſchen Alchymiſten erwähnt (daß die Alten das Gold als durch Säuren unveränderlich betrachteten, wurde Seite 205 erwähnt); Geber wußte, daß das Königswaſſer

Goldsolus Reactionen selben.

Gold auflöſt (vergl. Theil III, Seite 349), und er ſagt in ſeiner Summa perfectionis magisterii: Aurum calcinatur et solvitur sine utilitate. Ob ſein Ausſpruch: Aurum tinctura est rubedinis, auf die rothe Farbe der Löſung bezogen werden darf, wie dies verſucht worden iſt, ſcheint mir ſehr zweifelhaft. Die Löſung des Goldes in Königswaſſer war allen ſpäteren Alchemiſten bekannt. Daß ſich aus ſolcher Löſung Kryſtalle bilden können, behauptete zuerſt Baſilius Valentinus. In ſeinen »Handgriffen« ſpricht er von einer Goldſolution (die er, mit Beibehaltung ihres Goldgehalts, beſtillirt haben will, die aber jedenfalls, den von ihm angegebenen Reactionen nach, Gold enthielt), welche in der Kälte Kryſtalle abſetze, die der wahre Vitriol des Goldes ſeien; ebenſo in der »Offenbarung der verborgenen Handgriffe«. Baſilius' Königswaſſer war ſalmiakhaltig; die gebildeten Kryſtalle alſo wohl Chlorgold-Salmiak. Baſilius giebt von der Auflöſung dieſer Kryſtalle an, daß ſie mit Queckſilber ein Amalgam bilde, und wenn man dies unter ſtetem Umrühren erhitze, bleibe das Gold als purpurfarbenes Pulver zurück. Dieſe Fällung des Goldes durch Queckſilber kannten auch die Späteren, namentlich Boyle, der auch in ſeinen Experimentis et considerationibus de coloribus (1663) als eine wenig bekannte Sache anführt, daß die Goldſolution der Haut, den Nägeln, dem Elfenbein und dergleichen eine dauerhafte Purpurfarbe mittheilt; und in ſeinen Experimentis et observationibus physicis (1690), daß aus ihr durch ſtarken Weingeiſt das Gold niedergeſchlagen werde. Tacheniuſ ſpricht in ſeinem Hippocrates chymicus (1666) von der Veränderung der Goldſolution durch Galläpfeltinctur, und davon, daß eine ſolche Miſchung auf Papier geſtrichen dieſes mit einem glänzenden (metalliſchen) Ueberzug bekleide. — Glauber ſcheint ſchon ein Mittel gekannt zu haben, das Gold aus der Auflöſung metalliſch niederzuſchlagen; in ſeinen Furnis novis philosophicis (1648), wo er von der Scheidung des Goldes und Silbers durch Königswaſſer redet, ſagt er, man ſolle zu der Goldlöſung »einen güldiſchen Niederſchlag ſetzen und mit einander aufkochen; ſo geſchicht eine Scheidung, und fält alles Gold pur und rein, als gefeylet oder gemahlen, ſo ſchön von Farb und Glantz, daß man damit ſchreiben und mahlen könte«; aber ich kann nicht finden, welchen Körper er zu dieſer Präcipitation anwandte. Die Reduction des Goldes aus ſeiner Löſung mittelſt organiſcher Materien kannte auch Kunkel; in ſeinen »Chymiſchen Anmerkungen von denen Principiis chymicis« (1677)

Goldsolution; actionen derselben.

sagt er: »Warum präcipitirt der Essig das Gold und andere Metallen so schön in ihrer Farbe, als wann es Muschelgold, oder Silber, oder sonst klar und schön gefeilet, und kann man Gold, Silber, Kupffer in ihrer rechten natürlichen Farbe niederschlagen; es geschicht auch mit dem Spiritu vini, ein jedes mit seinem Handgriff, doch nicht so schnell als mit dem Essig«, und in seinem Laboratorio chymico, wo er von Denen spricht, die aurum potabile machen wollen: »Einige sind so verzweifelt einfältig, und solviren Gold in Aqua regis, oder Spiritu salis, gießen alsdann einen Oleum Juniperi dazu, setzen es ein wenig auf die Wärme, so wird das Oleum blutroth. Dieses muß gleichfalls ein aurum potabile sein, da sie doch vor Augen sehen, wie das Gold als ein geschlagen Blattgold zart in die Höhe steiget, auch davon in das Oleum das geringste nicht hineinkommt, sondern kann vermittelst des Olei Juniperi oder Therebinthinae gantz praecipitiret werden.« Die Fällung mit (kalt bereiteter) salpetersaurer Quecksilberlösung *) und mit Vitriol kannte Kunkel gleichfalls; in seinem Laboratorio chymico sagt er: »Es läßt sich das Gold mit einer Solutione Mercurii, welche durchs Aqua fort geschicht, praecipitiren, und giebt einen braunen Kalk«. Aber diese Methode sei in der Beziehung nicht gut, weil der Niederschlag außer Gold auch Quecksilber enthalte. Er fährt fort: »In Summa, solche gefalle wem sie will, mir stehet die nachfolgende besser an. Wenn das Gold solviret ist, so solvire einen Vitriol in gemeinem Wasser, je venerischer und blauer solcher, je besser er ist; selbigen gieße nach der Filtrirung in die Solutionem Solis, so fällt dein Gold gar schön und hochfein, — — auf solche Art kann man das Gold am allerfeinsten haben«. Kunkel irrte, indem er den kupferhaltigeren Vitriol dem an Eisen reicheren vorzog; den Eisenvitriol als Fällungsmittel des Goldes empfahl später wieder (1752) Brandt.

Knallgold.

Die Darstellung des Knallgoldes beschrieb zuerst, und mit großer Genauigkeit, Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert. In dem Theile seines letzten Testaments, welcher die »Handgriffe« lehrt, sagt er: »Nimm ein gut Aquam Regis durch Salarmoniac gemacht, verstehe, daß du neh-

*) Schon Orschall sagt in seiner Schrift: Sol sine veste (1684), salpetersaure Quecksilberlösung bringe mit der Goldsolution einen noch schöneren purpurfarbenen Niederschlag hervor, als der durch Zinn bewirkte sei.

neſt ein Pfund gut ſtark Scheid-Waſſer, und ſolvireſt darinnen acht Loth Knallgold
Salmiac, ſo bekommſt du ein ſtark Aquam Regis; distillier und rectificier
es ſo oft durch den Helm, biß keine feces mehr im Grund bleiben, ſondern
gantz rein und durchſichtig über ſich ſteiget. Alsdann nimm feine dünn ge-
ſchlagene Gold-Rollen, ſo zuvor durch den Antimonium gegoſſen worden,
thue ſie in einen Kolben, geuß das Aquam Regis darauf, und laß es ſol-
viren, ſoviel als du Gold darinnen auflöſen kannſt; wenn es das Gold alles
ſolvirt hat, ſo geuß ein wenig oleum tartari« (zerfloſſenes kohlenſaures Kali)
»darein, oder sal tartari in einem wenig Brunnenwaſſer aufgelöſet und
darein gegoſſen, thut eben daſſelbig, ſo wird es anfangen ſehr zu brauſen.
Wenn es verbrauſet hat, ſo geuß wiederum des Oels darein, und thue das
ſo oft, bis das aufgelößte Gold aus dem Waſſer alles zu Boden gefallen,
und ſich nichts mehr niederſchlagen will, ſondern das Aqua Regis gantz
hell und lauter wird. Wenn das geſchehen, ſo geuß dann das Aquam Re-
gis ab, von dem Goldkalck, und ſüſſe ihn mit gemeinem Waſſer zu 8, 10
oder 12malen zum allerbeſten ab, demnach wenn ſich der Goldkalck wohl ge-
ſetzet hat, ſo geuß das Waſſer davon, und trockne den Goldkalck in der Lufft,
da keine Sonne hin ſcheinet, und ja nicht über dem Feuer, denn ſo bald
dieſes Pulver eine ſehr geringe Hitz oder Wärme empfindet, zündet ſich ſol-
ches an, und thut merklichen großen Schaden, dann ſo würde es flüchtig
davon gehen, mit großem Gewalt und Macht, daß ihm kein Menſch würde
feuren können.« Baſilius giebt weiter an, durch langes Sieden mit
Eſſig könne dieſem Goldkalk die detonirende Eigenſchaft wieder benommen
werden: »So nun dieſes Pulver fertig, ſo nimm einen ſtarken, diſtillirten
Eſſig, geuß ihn darauf und ſeud es ſtets über dem Feuer in einer guten
Quantität Eſſig, und immer umgerührt, daß ſichs am Boden nicht an-
ſetzen kann, vierundzwanzig Stunden an einander, ſo wird ihm das Schla-
gen wieder benommen, hab aber wohl Acht mit großer Fürſichtigkeit, daß
du nicht in Gefahr geratheſt durch einige Ueberſehung«. Weiter ſagt er:
»Nimm dein Goldpulver, ſetze ihm zu dreimal ſo ſchwer der beſten und ſub-
tileſten florum sulphuris communium, reib es wohl durch einander, und
ſetze es auf einem flachen Scherben unter einem Muffel, gieb ihm ein lindes
Feuer, daß hernach das Goldpulver wohl glühe«. Alſo wußte er auch
wohl, daß dem Knallgold die explodirende Wirkung durch Erhitzen mit
Schwefel genommen werden kann.

Knallgold. Den Namen Knallgold, aurum fulminans, legte dieſem Präparat zuerſt Beguin in ſeinem Tirocinio chymico (1608) bei; ſonſt hieß es im 17. Jahrhundert auch noch aurum volatile (bei Croll, der auch von ſeinen mediciniſchen Wirkungen ſpricht, in deſſen Basilica chymica 1608), pulvis pyrius aureus (Goldfeuerpulver, bei Ath. Kircher in deſſen Schrift: Magnes, 1641), aurum sclopetans (Knallgold, bei J. Schröder in ſeiner Pharmacopoea medico-physica, 1641), saffran d'or (oder or fulminant bei N. Lemery in deſſen Cours de chymie, 1675), magisterium cerauno-chryson, pulvis chrysocerauuius (Goldblitzpulver) u. a.

Wie von mehreren leicht explodirenden Subſtanzen, glaubte man auch früher von dem Knallgolde, es wirke bei der Detonation bloß abwärts. Willis widerlegte dieſe, zu ſeiner Zeit und noch ſpäter herrſchende, Meinung in ſeiner Diatribe de fermentatione (1659) durch den Verſuch, daß er in einen ſilbernen Löffel Knallgold und darauf eine Münze legte; bei der Exploſion wurde die letztere in die Höhe geworfen, zum Beweis, daß das Knallgold nach allen Seiten hin wirkt.

In das 17. Jahrhundert zurück laſſen ſich die Beobachtungen verfolgen, welche darthun, daß bei der Entſtehung des Knallgoldes flüchtiges Laugenſalz mitwirkt. Angelus Sala, welcher in der erſten Hälfte des 17. Jahrhunderts thätig war, erwähnte bereits in ſeiner Schrift: Compositio et formula antidoti preciosi, daß man kein Knallgold erhalte, wenn man in Königswaſſer, das nicht mit Salmiak, ſondern mit Salzſäure gemacht ſei, Gold löſe und mit Weinſteinſalz niederſchlage (ſein Processus de auro potabili enthält auch die beſtimmte Angabe, daß das Knallgold ſeine detonirende Eigenſchaft verliert, wenn es mit Schwefel gemengt, und dieſer darüber abgebrannt wird). Glauber ſagt in ſeinen Furnis novis philosophicis (1648), Gold, welches mit flüchtigem Laugenſalz niedergeſchlagen ſei, »fulminire viel härter, als wann es durch ein Oleum Tartari gethan wäre«. In derſelben Schrift findet ſich auch eine Beobachtung, die darauf hinweiſt, daß das Knallgold, mit einer anderen Subſtanz gemengt, ſich ohne Detonation ſtark erhitzen läßt; von dem Niederſchlage, welchen Glauber aus Goldſolution und Kieſelfeuchtigkeit machen lehrte, und der ein Gemenge von Knallgold und Kieſelerde ſein konnte (je nach der Zuſammenſetzung des angewandten Königswaſſers), ſagt er, er entzünde und ſchlage nicht bei dem Trocknen, und dieſes (das Trocknen) könne deshalb bei dem Feuer geſchehen. Ettmüller und Fr. Hoffmann beobachteten, daß aus

einer Goldſolution, welche durch das menstruum sine strepitu *) dargeſtellt iſt, fixes Alkali einen nicht detonirenden Niederſchlag fällt. Knallgo

Dieſer Erfahrungen ungeachtet behauptete faſt keiner der Chemiker jener Zeit, flüchtiges Laugenſalz gehe mit ein in die Zuſammenſetzung des Knallgoldes. N. Lemery meinte in ſeinem Cours de chymie (1675), das Gold löſe ſich auf, indem die ſpitzen Molecüle des Königswaſſers in die Poren des Goldes eingreifen (les pointes, qui faisoient la force de l'eau regale, sont fichées dans les particules de l'or; hinſichtlich Lemery's Anſichten über die Wirkung der Löſungs- und Fällungsmittel überhaupt vergl. Theil II, Seite 308 f.). Das zugeſetzte Alkali erſchüttere die Säurenmolecüle, an welchen die Goldmolecüle aufgeſpießt ſeien, ſo daß die letzteren abbrechen, wobei aber die Spitzen der Säurenmolecüle ſtecken bleiben (la poudre d'or précipitée sera empreinte d'une partie du dissolvant, puis que la partie la plus aiguë de ces pointes est demeurée dedans). Die Detonation ſei eine Exploſion, welche durch die Verwandlung dieſer Säurenmolecüle in Dampf verurſacht werde (Cela se fait voir quand on la met sur le feu, car le grand bruit qu'elle fait, ne peut venir que des esprits renfermez qui écartent le corps très solide de l'or avec violence pour trouver une issuë libre, lors qu'ils sont excitez par l'action du feu). — Stahl's Specimen Becherianum (1702) enthält ganz im Allgemeinen die Anſicht, in das Knallgold gehe etwas aus dem Löſungsmittel über, in welchem das Gold gelöſt geweſen ſei (composita sunt solutorum praecipitationes de solventibus aliquid retinentes. ut Luna cornua, Aurum fulminans etc.). Fr. Hoffmann, in ſeiner Sammlung Observationum physico-chymicarum selectiorum (1722), erklärte ſich dahin, daß ſich bei der Fällung des Knallgoldes elaſtiſche luftartige Theilchen an das Gold anhängen; er beſtritt, daß ſich dabei dem Golde ein Salpeterſalz anhänge. Mehrere Chemiker behaupteten nämlich damals, und noch bis nach der Mitte des vorigen Jahrhunderts, dem Golde hänge ſich, wenn es als Knallgold niedergeſchlagen werde, ammoniakaliſcher Salpeter (ſalpeterſaures Ammoniak) an, und dieſer verurſache die Detonation. Viele irrige Anſichten wurden hierüber noch aufgeſtellt. So behauptete Juncker in ſeinem Conspectus Chemiae (1730), die Detonation des Knallgoldes beruhe auf dem plötzlich aus-

*) Menstruum sine strepitu hieß damals eine wäſſerige Löſung von Alaun, Salpeter und Kochſalz, weil ſie das Gold ohne ſo heftige Einwirkung, wie die des Königswaſſers iſt, auflöſt.

Knallgold. gedehnt werdenden Waſſergehalte der anhängenden, übrigens unbeſtimmt gelaſſenen Salztheilchen; Black (1756) in den Essays and Observations Physical and Litterary, read before a society in Edinburgh, ſie beruhe auf einer plötzlichen Entwickelung von fixer Luft; Baumé in ſeinem Manuel de chymie (1763), in dem Knallgolde ſtecke eine Verbindung, die dem Schwefel (als deſſen Beſtandtheile Schwefelſäure und Phlogiſton galten) analog aus Salpeterſäure und Phlogiſton zuſammengeſetzt ſei; J. F. Meyer in ſeinen »Verſuchen zur näheren Erkenntniß des ungelöſchten Kalks« (1764), das acidum pingue (vergl. Theil III, Seite 35 f.) ſei bei der Detonation des Knallgoldes mit im Spiel.

Viel früher aber findet ſich ſchon eine bei weitem richtigere Anſicht über die Zuſammenſetzung des Knallgoldes angedeutet, bei dem ausgezeichneten Beobachter Kunkel. Sein (14 Jahre nach ſeinem Tode, 1716, zuerſt publicirtes) Laboratorium chymicum enthält folgende Stelle (zu deren Würdigung die Erinnerung vielleicht nicht unnöthig iſt, daß unter der Terra oder dem erdartigen Beſtandtheil der Metalle damals der Kalk oder das Oxyd verſtanden wurde), wo er von der Präcipitation des Knallgoldes ſpricht: »Will man zum solviren« (zum anzuwendenden Königswaſſer) »keinen Salarmoniac nehmen, ſo kann es« (das Präcipitiren) »auch mit einem guten Spiritu urinae verrichtet werden; doch wenn dieſes erſtlich solviret, und man gießet viel darzu, ſo praecipitiret ſichs wieder und wird ein ☉« (aurum) »fulminans, welches mit dem Salarmoniac nicht geſchicht. Wenn du auch in dieſe jetzt erwehnte Solution cum Sale armoniaco, oder Spiritum urinae, ein Oleum tartari gießeſt, bis es verbrauſet, ſo fällt auch ein ☉ fulminans. Hier iſt nun eine Frage: Warum praecipitiret der Spiritus urinae ſowohl, als das Oleum tartari, da doch das eine ein pures Sal alcali, und der Spiritus ein flüchtig Sal frigidum iſt? Antwort: Wann das Sal acidum« (die Säure) »in die Terram alcali greifft, ſo wird das Urinosum« (das flüchtige Laugenſalz) »frey, und insinuiret ſich mit der Terra Solis« (dem Goldkalk), »alſo kann das Acidum das Gold nicht länger halten, ſondern läſſet es fahren. Dahingegen, wann der Spiritus urinae hineingegoſſen wird, ſo wird dadurch das Acidum in Aqua fort verändert, und kann die Theile des Goldes wieder nicht halten, weil eine Ungleichheit vom Acido und Urinoso da iſt. — Dieſes iſt alſo die Operation, wann man das ☉ zu einem ☉ fulminante machen will. Ich habe einsmahls das Gold mit einem Oleo tartari praecipitiret, das Menstruum auf die

Trucke ab-destilliret, hernach edulcoriret, ſo habe ich zwar einen ſchönen Knallgold
Gold-Kalck, der ganz braun geweſen, bekommen, ſolcher aber hat nicht das geringſte fulminiret, wie ich aber ſelbigen mit Spiritu Urinae etliche mahl imbibiret, und ganz gelinde trocken laſſen werden, hat er hefftig geſchlagen«. Er ſagt noch, wenn ein Goldkalk ſich bilde, der nicht detonire, ſo beruhe dies darauf, »daß die Terra Solis nicht ſoviel« (nicht genug) »vom Urinoso behalten«; und ſpäter: »damit man aber noch zuletzt ſehen möge, was bei dem Auro fulminante geweſen, und warum es geſchlagen; So nimm ein Sal Vitrioli Unc. 2. Auri fulminantis Unc. 1. Olei Vitrioli Unc. 1. s. ſetze ſolches zuſammen in eine Wärme, ſo ſtößt das Oleum das Sal urinae, als das Frigidum, weg, und bleibet dein Gold gantz gediegen liegen. Und wenn es gleich etliche Wochen in der Hitze ſteht, ſo nimmt doch das Oleum nicht 1 gr. in ſich. Item, wenn man ein oder etliche Untzen vom Auro fulminante in eine Retorten thut, und imbibiret es mit Oleo Vitrioli, hernach destilliret, ſo sublimiret ſich ein Sal volatile im Halſe, welches ſäuerlich, weil es ſich proportionaliter mit dem Acido verbunden. Hieraus kannſt du ſehen, worinnen die Krafft im Auro fulminante geſteckt, nemlich im Sale volatili concentrato.«

Die Anſicht über die Zuſammenſetzung des Knallgoldes, welche Kunkel hier angedeutet hatte, wurde von Bergman und Scheele beſtätigt; von dem Erſteren in einer Dissertatio de calce auri fulminante (1769), welche ſich auch, umgearbeitet und vermehrt, in der Sammlung ſeiner Schriften (1780) findet, und von dem Letzteren in ſeiner Abhandlung von Luft und Feuer (1777). Bergman erwies, daß die Gegenwart von Ammoniak zu der Bildung des Knallgoldes nothwendig iſt, und daß nicht knallender Goldkalk durch Digeſtion mit Ammoniak in Knallgold übergeht; er betrachtete dieſes als aus Goldkalk und Ammoniak beſtehend, meinte übrigens, das letztere gebe nicht ſeiner ganzen Subſtanz nach, ſondern nur ſeinem brennbaren Beſtandtheile nach die Urſache der Detonation ab. Scheele hatte dieſelbe Anſicht über die Zuſammenſetzung des Knallgoldes; er unterſuchte auch die Luftart, welche bei der Detonation deſſelben entſteht, und bemerkte an ihr die Eigenſchaften des Stickgaſes; außerdem fand er darin etwas Ammoniak, und ſpricht auch von den »zugleich losgewordenen Wäſſrigkeiten«. Seiner Theorie über Licht und Wärme (vergl. Theil I, 261 und Theil III, 157 u. 201 f.) gemäß nahm er an, die Detonation des Knallgoldes beruhe auf der Einwirkung der Wärme, die aus Feuerluft (Sauerſtoff) und Phlo-

Valentinus spricht viel von dem Purpurmantel des Goldes *). Aber es Rubinglas Goldpurp
egt nichts vor, was veranlassen könnte, diese vagen Andeutungen speciell uf die Färbung des Glases durch Gold zu beziehen. Doch mögen solche lusſprüche mit veranlaßt haben, daß Libavius, noch auf andere Bemerungen gestützt, behauptete, mit Goldauflösung könne wohl das Glas rubinoth gefärbt werden. In seiner Alchymia (welche zuerst 1595 erschien) sagt r: Rubini frequentes sunt circa montem piniferum, ubi et auri venae. Consentaneum est principia auri ibi degenerare in hanc gemmam. Ex inctura auri rubea in liquorem seu oleum soluta, et crystalli liquore potissimum, non incommode fieri posse judicaverim. Uebrigens schreibt Libavius hier für die Bereitung mehrerer Edelsteine den Zusatz von Gold vor: Topasius conflatur ex croco Martis, minio et massa, additis auri foliis. — Hyacinthus ex coralio, massa et auri foliis. — Hyacinthus fit ex utraque (mistura) Martis et terrea Solis, u. a. — Neri, welcher gleichzeitig mit Libavius lebte (als sein Todesjahr wird 1614 angegeben), dessen Schrift de arte vitraria aber erst später gedruckt wurde, schrieb darin vor, die Lösung des Goldes in Königswasser abzudampfen, und den purpurfarbigen Rückstand mit dem Glase zu mischen. Glauber sagt in seiner Beschreibung des Menstrui universalis (1653), er habe einmal einen Goldkalk in einem Tiegel schmelzen wollen, und einigen Fluß, von Salzen gemacht, zugesetzt; »bei dem Ausgießen habe ich den Fluß blutroth gefunden, da er doch nur von weißen Salien gemacht war, und von der Anima auri,

*) Solche Stellen, die ganz allgemein gehalten sind, dürfen nur mit der größten Vorsicht auf etwas Specielles bezogen werden; so die folgende, welcher man wohl den Sinn unterlegen könnte, daß der Niederschlag aus einer Goldsolution eine sehr stark tingirende Kraft auf Glas habe. Wo Basilius Valentinus, in seinem letzten Testament, »von dem Universal dieser ganzen Welt« handelt, sagt er, der Purpurmantel des Königs und sulphur solis seien dasselbe; und von der so bezeichneten Substanz spricht er in seinem Tractat »von dem großen Stein der uralten Weisen«: »Also wer da unsern unverbrennlichen Schwefel aller Weisen bereiten will, der nehme zuvor Achtung für sich, daß er unsern Schwefel suche in einem, da er unverbrennlich innen ist: welches nicht geschehen kann, es habe denn das versalzene Meer den Leichnam verschlungen, und auch ganz und gar wieder von sich ausgeworfen; alsdann erhöhe ihn in seinem Grab, auf daß er alle anderen Sternen des Himmels in seiner Klarheit weit übertreffe, und in seinem Wesen so blutreich worden wie der Pelican, wenn er sich in seine Brust verwundet, alsdann ohne Kränkung seines Leibes seiner Jungen viel ernehret, und von seinem Blute speisen kann«.

[illegible] Formis novis philoso- [illegible] Goldsaamen zur Kieſelfeuchtigkeit fälle, [illegible] Goldsaamen. [illegible] und anhängende Kieſelfeuch- [illegible] Farben zum Vorſchein, nehmen aber dieſe Farbe bei lan- [illegible] Praecipitat [illegible] Niederſchlag mit liquor [illegible] Kieſelfeuchtigkeit vermiſcht [illegible] daß der liquor mit dem [illegible] Glaſe [illegible] [illegible] ſo lang im Fluß, bis daß [illegible] [illegible] ſchönen Rubin [illegible] In dem [illegible] Schrift, wo er von der [illegible] redet, ſagt er aber, der Niederſchlag der Gold- [illegible] Kieſelfeuchtigkeit gebe das Blut zu Purpur: wenn man aber [illegible] Regulo Martis Nervo [illegible] ſolvirlichen Ru- [illegible] [illegible] das Glaſſungs [illegible] vier, fünff oder [illegible] [illegible] Marſen ſchöne Rubinen daraus. Fremi [illegible] in einem Tractat de morborum principe [illegible] [illegible] Glaſe [illegible] Purpurfarbe mit [illegible] [illegible] Considerations about the [illegible] [illegible] daß ſich der Boden eines Glaskolbens, in welchem [illegible] [illegible] gefärbt habe. In den Schriften der deutſchen Naturforſcher von 1673 finden ſich dagegen Beobachtungen von [illegible] und welchen das Gold dem Glaſe bald eine Gelb-, bald eine Purpurfarbe mittheilte.

Mit Unrecht ſchreibt man der Färbung des Glaſes durch Gold [illegible] [illegible] in der Kraft von Goldpurpur zu genannt und dem Glaſe [illegible] [illegible] Die erſte Erwähnung dieſes Präparates als Scheidung durch Zinn niedergeſchlagen werde, findet ſich in dem [illegible] Theile von Glauber's Schrift Teutſchlands Wolfarth 1659. Die Reduction [illegible] des Goldes aus ſeiner Löſung durch Zinnſolutionen kannte Andreas Cassius [illegible] 1632 zu Leyden promovirte und ſpäter als Arzt in Hamburg [illegible] Briefe [illegible] Nachrichten über die Bereitung des Goldpurpurs, welcher nach ihm ſpäter Purpura mineralis Cassii genannt worden iſt; noch aber fehlte gründlicher Beleg, welcher Arzt zu Lübeck war in einer Schrift: De extremo illo et perfectissimo naturae opificio e principe terrenorum sidere, Auro, et admiranda ejus natura — — cogitata, experimentis illustrata 1685, aber ſehr kurz. Est tamen modus, qui hactenus secretior fuit, quo, per singularem auri mediante

liquore Jovis praecipitationem, sulphur ejus fixum eleganter extraver- Rubinglas u. Goldpurpur
titur). Schon früher (1684) schrieb Joh. Christ. Orschall (welcher eine Zeitlang in hessischen Diensten als Bergbeamter stand und vielerlei Schicksale hatte) in seinem Tractat: »Sol sine veste oder dreißig Experimenta dem Gold seinen Purpur auszuziehen«, daß er von Cassius gelernt habe, das Gold mit dem Zinn niederzuschlagen, und daß dieser mit dem dadurch gefärbten Rubinglas gehandelt habe.

Schon vor der Veröffentlichung dieser Schriften scheint sich Kunkel mit der Färbung des Glases durch Gold beschäftigt zu haben. In seiner Ars vitraria (welche zuerst 1679 erschien) sagt er: »Ich kann das feinste Roth machen, weil es mir aber gar viel Zeit, Mühe und Arbeit gekostet und eine sehr rare Sache ist, also wird es mich niemand verdenken, daß ich es für diesmal nicht gemein mache«. Zu derselben Zeit (1679) trat er in die Dienste des Kurfürsten Friedrich Wilhelm von Brandenburg, welcher sich für die Anfertigung des Rubinglases so sehr interessirte, daß er 1600 Dukaten zu dieser Arbeit hergab. In der That verfertigte Kunkel nun auch viel davon, und erzählt in seinem Laboratorio chymico viele Specialitäten darüber, von einzelnen dargestellten Gefäßen u. s. w. Ueber den Antheil, welchen er an der Erfindung hat, sagt er: »Es war ein Doctor Medicinae, mit Namen Cassius, der erfand die Praecipitationem Solis cum Jove, worzu vielleicht Glauber mag Anlaß gegeben haben, solches stelle ich dahin. Dieser jetzt bemeldte Doctor Cassius versuchte es ins Glaß zu bringen, wenn er es aber wollte in ein Glaß formiren, oder wenn es aus dem Feuer kam, war es klar wie ein ander Krystall, und konnte es zu keiner beständigen Röthe bringen. Er mag aber dieses, als ein curioser Mann, bei den Glaß-Lampen-Blasern observiret haben, daß offt durch Malaxirung in der Flammen der Lampen eine Couleur anders wird, als sie sonst ist, derowegen er solches auch versuchen wollen, und also die schönste Rubin-Couleur gewahret worden. Als ich dieses erfuhr, legte ich alsofort Hand an, aber was ich vor Mühe hatte, die Composition zu treffen und zu finden, und wie man es beständig roth kriegen sollte, weiß ich am besten.« Uebrigens ist die von Mehreren ausgesprochene Behauptung unrichtig, Kunkel habe nicht selbst angegeben, mit welchem Goldpräparat er das Glas färbe. Denn in dem (freilich erst nach seinem Tode publicirten, aber doch offenbar von ihm für den Druck ausgearbeiteten) Laboratorio chymico sagt er, wo er von dem Zinn handelt, dessen Auflösung in Königs-

waſſer er beſchreibt: »Mit dieſer Solution wird das Gold ſo ſchön von Farbe praecipitiret, daß es ſchöner nicht ſein kann, dadurch das Kryſtall-Glaß die ſchönſte Rubinfarbe erlanget«. Außerdem bemerkt er noch an einer andern Stelle derſelben Schrift: »Es hat mit dieſem Rubinglaſe die Art, daß wenn das ☉« (Gold) »anfänglich darunter ſchmelzet, es wie ein Kryſtall aus dem Feuer kommt, und erſt hernach in einem gelinden Feuer ganz roth werden müſſe«.

de des Goldes. Aus viel neuerer Zeit als die bisher beſprochenen Verbindungen des Goldes datirt die Kenntniß ſeiner Oxyde. Was in früherer Zeit als Goldkalk benannt wurde, war meiſt nur fein zertheiltes metalliſches Gold; Bergman zuerſt behauptete, der aus Goldſolution mit fixen Alkalien entſtehende Niederſchlag ſei Gold, welches ſeines Phlogiſtons beraubt, nach der neuern Ausdrucksweiſe alſo mit Sauerſtoff vereinigt, ſei. Beſſer lehrten Proust 1806 und Oberkampf 1811 das Goldoxyd kennen (letzterer auch auch das Schwefelgold); Berzelius entdeckte 1811 das Goldoxydul und das Goldchlorür.

Platin. Ueber kein Metall, in Beziehung auf die Zeit, wo es zuerſt bekannt war, ſind ſo gewagte Behauptungen aufgeſtellt worden, als über das Platin. In dem vorhergehenden Jahrhundert, bald nachdem das Platin allgemein bekannt geworden war, wurde behauptet, der metalliſche Körper, welchen die Alten als Elektrum bezeichneten (vergl. Seite 206), ſei Platin geweſen; in dem jetzigen, noch vor ganz kurzer Zeit, wurde dieſe Hypotheſe vertheidigt, und zudem die Anſicht ausgeſprochen, auch was bei den Griechen als Laſiteros (vergl. Seite 126) bezeichnet wurde, ſei Platin geweſen. Den Römern ſoll, nach einer in neuerer Zeit aufgeſtellten Behauptung, das Platin bekannt geweſen ſein, und man hat ſich dabei auf Plinius geſtützt, welcher bei der Beſprechung des Zinns ſich ſo ausdrückt: Certum est, (plumbum album, Zinn) in Lusitania gigni, et in Gallaecia: summa tellure arenosa et coloris nigri: pondere tantum ea deprehenditur. Intervenium et minuti calculi, maxime torrentibus siccatis. Lavant eas arenas metallici, et quod subsidit, coquunt in fornacibus. Invenitur et in aurariis metallis, quae aluta vocant; aqua immissa eluente calculos nigros

aulum candore variatos, quibus eadem gravitas quae auro, et ideo in alathis (Waſchkörben), in quibus aurum colligitur, remanent cum eo«; ostea caminis separantur, conflatique in album plumbum resolvuntur *). Platin.

s kann einige Entſchuldigung finden, wenn ein Hiſtoriker bei der Benutzung lterer Schriften vielleicht einmal eine falſche Folgerung aus einer Stelle eht, weil er dieſe nicht in dem ganz vollſtändigen Zuſammenhang aufge- aßt hat, aber es iſt doch etwas leichtſinnig, wenn man (wie dies geſchehen ſt) die oben mit Anführungszeichen abgegrenzte Stelle anführt, um zu be- weiſen, die Alten haben das Platin gekannt; wenn man ſagt, nur Platin önne der Körper ſein, welchem hier gleiches ſpecifiſches Gewicht wie dem Golde zugeſchrieben werde. Es iſt leichtſinnig, dieſe Behauptung aufzu- tellen, weil die oberflächlichſte wie die gründlichſte Betrachtung zeigt, daß Plinius hier nur ſagen wollte, das Zinnerz ſetze ſich wie Gold, und wenn s mit dieſem zuſammen vorkomme, mit dieſem, bei dem Waſchen ab; un- verantwortlich iſt es aber, die gleich nachfolgende Ausſage Plinius' (welche me Behauptung von vornherein widerlegt): man ſchmelze dieſes vermeint- iche Platin in Oefen zu Zinn, zu überſehen oder zu verſchweigen. Leicht- innig iſt es auch, eine ungefähre Angabe Plinius' über die Schwere eines Körpers für eine Dichtigkeitsbeſtimmung, aus der ſich etwas folgern laſſe, u halten; welche Kenntniſſe Plinius über das ſpecifiſche Gewicht der Me- alle, und des Goldes namentlich, hatte, geht genügend daraus hervor, daß r dem Blei eine größere Schwere als dem Golde zuſchrieb (Nec pondere, ut facilitate materiae [vergl. Seite 205], praelatum est [aurum] ceteris metallis, quum cedat per utrumque plumbo, ſagt er bei der Unterſuchung, weshalb man das Gold ſo hoch ſchätze).

So ſehr alt iſt alſo die Bekanntſchaft des Platins, nach unſerem jetzi- gen Wiſſen, nicht. Aber im 16. Jahrhundert ſcheint man es doch ſchon achtet zu haben. Julius Cäſar Scaliger (welcher 1558 ſtarb) be- Erkenntniß d Platins als ei eigenthümlich Metalls.

*) Postea separantur, caminisque conflati in album plumbum resolvuntur, nach einer andern und, wie Schubarth zuerſt erinnert hat, wohl richtigeren Lesart. Dieſer Gelehrte hat gegen die Anſicht, den Alten ſei das Platin unter der Bezeichnung als plumbum album bekannt geweſen, dieſelben Gründe geltend gemacht, welche oben angeführt ſind. In der Uebereinſtimmung ſei- nes Urtheils mit meiner Widerlegung ſcheint mir eine Beſtätigung der Rich- tigkeit derſelben zu liegen, und ich laſſe ſie hier ſtehen, wie ich ſie früher, unabhängig von Schubarth's Arbeit, niederſchrieb.

Erkenntniß des Latins als eines eigenthümlichen Metalls.

kämpfte in ſeinen Exercitationibus exotericis de subtilitate den Cardanus, und auch die von dieſem über die Metalle geäußerten Anſichten: Metallum, inquis, est quod liquescere potest; et cum redit, durum manet. Hiernach wäre aber das Queckſilber kein Metall. Praeterea scito, in fundaribus qui tractus est inter Mexicum et Dariem, fodinas esse orichalci, quod nullo igni, nullis Hispanicis artibus, hactenus liquescere potuit. Adhaec non omnibus metallis verbum liquescere videmus convenire. Die Unſchmelzbarkeit eines metalliſchen Körpers, welcher aus den Bergwerken von Darien komme, ſtehe alſo dem im Wege, daß man alle Metalle als ſchmelzbar definiren dürfe. Bedenkt man nun, daß ſich in der Nähe von Darien (in den Provinzen Antioquia und Choko in Neu-Granada, und älteren Autoritäten zufolge bei Carthagena, welches an dem Meerbuſen von Darien liegt) Platin reichlich findet, ſo ſcheint es wahrſcheinlich, daß der von Scaliger angeführte Körper Platin geweſen ſei.

Erſt zweihundert Jahre ſpäter wurde wieder auf das Platin geachtet, aber dann beſchäftigten ſich auch die Chemiker anhauernd mit ihm. Der ſpaniſche Gelehrte Don Antonio de Ulloa, welcher an der franzöſiſchen Expedition zu einer Gradmeſſung unter dem Aequator, womit Bouguer und Condamine 1735 beauftragt wurden, Theil nahm, erwähnt dieſes Metalls, in ſeiner 1748 erſchienenen Relacion historica del Viage a la America meridional, als eines unbearbeitbaren metalliſchen Steines, welcher ſogar verhindere, daß man die Golderze nützen könne, wenn er ſich darin in zu großer Menge finde. — Als ein eigenthümliches Metall beſchrieb es zuerſt Watſon, in den Philosophical Transactions für 1750; er giebt an, er habe es etwa neun Jahre früher von einem Engländer Charles Wood erhalten, der einige Proben davon, die aus Carthagena nach Jamaika gekommen ſeien, von da nach England gebracht habe. Watſon nannte das Platin ein Halbmetall. — Zunächſt lieferte Scheffer eine genauere chemiſche Unterſuchung deſſelben, in den Abhandlungen der Stockholmer Akademie für 1752; der Ueberſchrift nach handelt ſie »von dem weißen Gold, oder ſiebenten Metall, in Spanien Platina del Pinto, kleines Silber von Pinto, genannt« (Platina iſt das Diminutiv von Plata, der ſpaniſchen Bezeichnung für Silber; der Beinamen del Pinto wurde ihr gegeben, weil man zuerſt auf ihr Vorkommen im Goldſande des Fluſſes Pinto achtete). Scheffer beſchrieb die Unlöslichkeit des Platins in Scheidewaſſer und ſeine Löslichkeit in Königswaſſer, auch daß es aus dieſer

Lösung durch Queckſilber gefällt werde; er gab an, daß es für ſich in dem ſtärkſten Ofenfeuer unſchmelzbar, aber mit anderen Metallen legirbar ſei, und daß es mit der Beihülfe von Arſenik geſchmolzen werden könne. Er erklärte den neuen Körper für ein wahres und edles Metall, und glaubte, ſeiner Unveränderlichkeit an der Luft wegen eigne er ſich vorzüglich zu Spiegeln für Teleſkope. — In den Philosophical Transactions für 1753 wurde eine Reihe von Arbeiten über das Platin von Lewis veröffentlicht, welche übrigens, den dabei gegebenen Nachrichten zufolge, erſt im Jahre 1754 der Royal Society mitgetheilt wurden; ſeine Verſuche gingen auf die Unſchmelzbarkeit des Platins, ſein Verhalten zu Säuren, die Präcipitation ſeiner Löſung durch flüchtiges Alkali (es iſt angegeben, es bilde ſich ein rothes Pulver, welches bei wiederholter Behandlung mit Waſſer ſich darin löslich zeige und einer großen Quantität deſſelben eine gelbe Farbe mittheile, und welches erhitzt ſchwärzlich werde) und durch andere Metalle, und ſeine Legirbarkeit mit anderen Metallen; daß Arſenik es leichtflüſſiger macht, erwähnte er nicht. — In den Schriften der Berliner Akademie für 1757 erſchien Marggraf's Unterſuchung des Platins, welche viele Verſuche über das Verhalten dieſes Metalls und ſeiner Löſung zu einer Menge von Subſtanzen enthält; ich halte keines der Reſultate für bedeutend genug, daß es hier ſpecieller anzuführen ſei, mit Ausnahme der für die Analyſe wichtig gewordenen, und von Marggraf als ſonderbar hervorgehobenen Wahrnehmung, daß die Platinſolution mit den Laugenſalzen im Allgemeinen einen orangegelben Niederſchlag gebe, außer mit dem Mineralalkali, mit welchem vermiſcht die Auflöſung klar bleibe. — Macquer's und Baumé's gemeinſchaftliche Abhandlung über das Platin, welche die Schriften der Pariſer Akademie für 1758 enthalten, brachte nichts Neues, außer daß ſich dieſes Metall in dem Focus eines ſtarken Brennſpiegels ſchmelzen laſſe. Außerdem enthält dieſe Abhandlung eine Nachricht, welche erklärt, weshalb das Platin früher ſo ſelten war; die ſpaniſche Regierung hatte verboten, es in den Handel zu bringen (die Urſache war, daß das Gold mit verhältnißmäßig viel Platin verſetzt werden kann, ohne daß ſich die Farbe bemerklich ändert, was zu Verfälſchungen benutzt wurde). — Cronſtedt, welcher in den Schriften der ſchwediſchen Akademie für 1764 einige Verſuche über das Platin veröffentlichte, beſtätigte Scheffer's Angabe, daß es durch Arſenik ſchmelzbar werde. — Reichhaltiger an neuen Beobachtungen war Bergman's Unterſuchung über dieſen Gegenſtand, welche in den Schrif-

Erkenntniß Platins als eigenthümlich Metalls.

Kenntniß des Platins als eines penthumlichen Metalls.

ten derſelben Akademie für 1777 enthalten iſt. Er berichtigte Marggraf's Angaben über das Verhalten der Platinlöſung zu Laugenſalzen dahin, daß Kali und Ammoniak ſchon in geringer Menge mit der (ſauren) Löſung einen Niederſchlag hervorbringen, während reines Natron erſt in größerer Quantität zugeſetzt einen Niederſchlag gebe, der im ſiedenden Waſſer unlöslich ſei; doch bleibe die Flüſſigkeit über dem Niederſchlage immer gelb. Den Präcipitat mit Ammoniak (Platinſalmiak) oder Kali (Platinchlorid-Chlorkalium beſchrieb er als ein rothes kryſtalliniſches Pulver, welches bei allmäliger Entſtehung oktaëdriſche Kryſtalle zeige; manchmal entſtehen nach ihm auch eben ſolche durchſichtige Kryſtalle von hochgelber Farbe. Er wußte, daß Platinlöſung durch Kalkwaſſer (im Sonnenlicht) gefällt wird. Den Niederſchlag aus der Platinlöſung mit Salmiak ſcheint er für verſchieden von dem mit (wenigem) Ammoniak erhaltenen angeſehen zu haben; er beſchreibt den erſteren als aus dunkelrothen oktaëdriſchen Kryſtallen beſtehend, und meint, er ſei ein dreifaches Salz, welches die Beſtandtheile des Salmiaks und Platin enthalte; er führt an, dieſer Niederſchlag entſtehe auch aus Platinſolution mit ſchwefelſaurem oder ſalpeterſaurem Ammoniak. Er erklärte ſich endlich gegen Diejenigen, welche das Platin nicht für ein eigenthümliches Metall, ſondern (wie namentlich Buffon 1774) für eine natürliche Legirung von Gold und Eiſen hielten. — Beſonders ämſig unterſuchte aber das Platin der (1787 geſtorbene) Graf von Sickingen, um 1772, welcher damals als kurpfälziſcher Geſandter zu Paris lebte. Er ſcheint die Schweißbarkeit des Platins zuerſt dargethan zu haben; er ſtellte Platinblech und Platindraht dar. Er gab bereits an, daß das mit Silber vereinigte Platin ſich in Salpeterſäure mit dem erſteren auflöſe (auf dieſelbe Erſcheinung machte auch Tillet in den Schriften der Pariſer Akademie für 1779, welche aber erſt 1782 publicirt wurden, aufmerkſam).

Seine Verſuche wurden 1778 der franzöſiſchen Akademie mitgetheilt und ſollten in den Abhandlungen auswärtiger Gelehrten veröffentlicht werden; dies verzögerte ſich aber, und in der Zwiſchenzeit publicirten andere Sickingen's Entdeckungen als ihr Eigenthum; ſo verſicherte Crell, der mit dieſem in Correſpondenz ſtand, der Graf von Millo habe Sickingen's Methode, den Niederſchlag aus Platinlöſung mit Salmiak zu glühen und zu dehnbarem Platin zuſammenzuhämmern, in einer angeblich eigenen Abhandlung der Geſellſchaft der Wiſſenſchaften zu Madrit vorgelegt. 1782 erſchienen die Unterſuchungen Sickingen's im Deutſchen, unter dem Titel

»Verſuche über die Platina«. — Es ſind dieſes die wichtigſten Arbeiten über das Platin, welche im vorigen Jahrhundert veröffentlicht wurden. Sie waren ſämmtlich mit amerikaniſchem Platin angeſtellt. Am Ural bemerkte man ſeit 1819 in den Goldwäſchereien Körner eines weißen Metalls, deſſen Natur unbekannt war; 1823 entdeckte man Platin in ihnen. — Aus den neueren Unterſuchungen über das Platin iſt weiter unten nur der Wirkung dieſes Metalls auf Weingeiſtdämpfe, Waſſerſtoff u. a. zu erwähnen.

Bearbeitung Platin

Die Bearbeitung des Platins, namentlich die Kunſt, Gefäße daraus zu bereiten, machte nur ſehr langſame Fortſchritte. Achard beſchrieb 1784, daß der aus Platin und Arſenik zuſammengeſchmolzene Körper den Arſenik bei dem Glühen fahren läßt, und daß ſchmiedbares Platin zurückbleibt; er ſtellte damals bereits einen, wohl den erſten, Platintiegel dar. Derſelben Methode bediente man ſich ſeit 1787 zu Paris, wo Chabanneau und Jeanetty ſich in der Bearbeitung des Platins auszeichneten. Doch ergaben ſich bei dieſer Methode mancherlei Nachtheile; als noch weniger praktiſch erwieſen ſich andere Vorſchläge, dehnbares Platin zu erhalten, wie z. B. B. Pelletier's (1789), das Platin durch Zuſatz von Phosphor zu ſchmelzen und den letzteren dann zu verjagen, und des Grafen Muſſin-Puſchkin (1800), Platinamalgam unter ſtarkem Druck durch Hitze zu zerſetzen. Auch gehörten Platingeräthſchaften noch lange bei den Chemikern zu den Seltenheiten. So konnten V. Roſe d. J. und Karſten zu Berlin, als ſie 1801 die Angaben von Guyton de Morveau und Deſormes über die Miſchung der Alkalien (vergl. Theil III, Seite 59) prüfen wollten, wegen Mangels an einem Platintiegel nicht zu ſicheren Reſultaten kommen. In dem Anfange dieſes Jahrhunderts beſchäftigte ſich Wollaſton mit der Darſtellung reinen, ſchmiedbaren Platins, hielt aber ſein Verfahren, aus welchem er reichliche Einkünfte zog, lange geheim. Es iſt möglich, daß dieſes Verfahren ſich eigentlich auf die Angaben ſtützte, welche Knight in London ſchon 1800 veröffentlichte; um Platin dehnbar zu machen, ſchrieb dieſer nämlich vor, das rohe Platin aufzulöſen, mit Salmiak zu fällen, den getrockneten Niederſchlag in eine koniſche Form von Tiegelmaſſe einzuſtampfen, ihn darin zum Glühen zu erhitzen und mittelſt eines Stempels von derſelben Maſſe zuſammenzudrücken; man erhalte das Platin als eine zuſammenhängende Metallmaſſe, die weiter bearbeitet werden könne. Eine ähnliche Methode beſchrieb Barruel 1822; es ſollte nach dieſer das Platinpulver erſt in einem Tiegel zuſammengedrückt und geglüht, und dann in einer Stahl-

form ſtark gepreßt werden. Wollaſton ſelbſt veröffentlichte ſein Verfahren erſt 1828.

*

ung des Pla- auf Waſſer- ſ, Weingeiſt- ampf u. a.

H. Davy theilte der Royal Society zu London im Januar 1817 mit, daß in Gemengen aus Sauerſtoffgas oder atmoſphäriſcher Luft mit Waſſerſtoff-, Kohlenoxyd-, ölerzeugendem oder Cyangas oder mit Blauſäure-, Weingeiſt-, Aether- oder Terpenthinöldampf Platindraht (oder Blech), welcher, nicht bis zum Glühen erhitzt, hineingethan wird, erglüht, und daß das Gasgemenge dabei langſam, und in einigen Fällen ſelbſt raſch, verbrennt; unter den anderen Metallen fand er nur an dem Palladium ähnliche Wirkſamkeit. Erman in Berlin zeigte 1818, daß feiner Platindraht, um dieſe Erſcheinung in den Gasgemengen hervorzubringen, vorher nur auf 50 bis 51° erwärmt zu werden braucht. Edmund Davy (Profeſſor der Chemie in Dublin) entdeckte 1820, daß der Körper, welcher durch Fällen einer Platinlöſung mit Schwefelwaſſerſtoff, Behandeln des Niederſchlags mit Salpeterſäure, Abdampfen und Kochen des Rückſtandes mit Alkohol erhalten wird, mit Weingeiſt befeuchtet an der Luft unter Verbrennung des Weingeiſtes erglüht. Döbereiner *) fand 1822, daß der Rückſtand von der Erhitzung des Platinſalmiaks, ſchwach erwärmt und mit Alkohol an der Luft in Berührung gebracht, dieſelbe Erſcheinung zeigt, und 1823,

*) Johann Wolfgang Döbereiner wurde 1780 zu Hof geboren. Er widmete ſich der Pharmacie, welche er von ſeinem funfzehnten Jahre an zu Münchberg erlernte und von 1799 an in Karlsruhe und Straßburg ausübte; an dieſen letzteren Orten ſtudirte er auch mit Eifer die Grundlagen und Hülfswiſſenſchaften der Pharmacie. 1803 unternahm er ein mercantiliſches Geſchäft, welches er aber 1805 wieder aufgab, um ſich ganz dem Studium der Chemie zu widmen. Für dieſe Wiſſenſchaft wurde er 1810, nach Göttling's Tode, an der Univerſität Jena zum Profeſſor ernannt, wo er noch wirkt. Von ſeinen Schriften nennen wir hier: »Elemente der pharmaceutiſchen Chemie« (2te Aufl. 1819); »Anfangsgründe der Chemie und Stöchiometrie« (3te Aufl. 1826); »Grundriß der allgemeinen Chemie« (3te Aufl. 1826 und Supplement dazu 1837); »Deutſches Apothekerbuch« (gemeinſchaftlich mit ſeinem Sohn Fr. Döbereiner ſeit 1840); »Zur pneumatiſchen Chemie« (5 Bände, 1821—1825); »Zur Gährungschemie« (1822); »Ueber neu entdeckte höchſt merkwürdige Eigenſchaften des Platins« (1823); »Beiträge zur phyſikaliſchen Chemie« (3 Hefte, 1824—1836); »Zur Chemie des Platins« (1836). Außerdem iſt er der Verfaſſer vieler Abhandlungen, die in wiſſenſchaftlichen Zeitſchriften, namentlich in Gehlen's und in Schweigger's Journalen, erſchienen.

daß fein zertheiltes Platin einen Strom von Wasserstoffgas, welcher auf dasselbe bei Zutritt der Luft geleitet wird, entzündet. Was die Wissenschaft und was das praktische Leben dieser Entdeckung zu danken hat, ist bekannt; mit der Anwendung dieser Entdeckung zu der so verbreiteten Zündlampe beschenkte Döbereiner die Mitwelt, während sonst oft ungleich weniger wichtige praktische Anwendung wissenschaftlicher Entdeckungen (man erinnere sich z. B. der Erfindung des jetzt fast vergessenen Kaleidoskops durch Brewster) als Privatspeculation zur Erwerbung von Reichthümern genutzt worden ist. — Die Umstände, unter welchen das Platin solche Wirksamkeit zeigt, und welchen anderen Substanzen eine ähnliche zukommt, untersuchten besonders vollständig Thénard und Dulong, noch 1823. Wirkung des tins auf W Hoffgas, Wei dampf u.

Ueber die, in die neuere Zeit fallende, Erkenntniß der anderen mit dem Platin vorkommenden Metalle mögen nur einige kürzere Angaben hinsichtlich der ersten Entdeckung derselben hier Platz finden. Unter ihnen wurde zuerst das Palladium bekannt. Im Jahre 1803 wurde zu London ein anonymes Schreiben in Umlauf gebracht, mit der Nachricht, ein neues Metall, Palladium, sei bei dem Handlungshause Forster zu verkaufen. Chenevix *) glaubte, wegen der ungewöhnlichen Art der Ankündigung, es stecke eine Betrügerei dahinter; er brachte den ganzen Vorrath des neuen Körpers an sich, untersuchte ihn mit der vorgefaßten Meinung, er müsse eine Legirung von bekannten Metallen sein, und glaubte aus seinen Versuchen den Schluß ziehen zu dürfen, er sei ein eigenthümlich dargestelltes Platinamalgam. Diese Versuche und seine angebliche Methode, wie man sogenanntes Palla- Palladiu

---

*) Richard Chenevix, ein Irländer, war während der Schreckenszeit in Paris, und wurde hier, in Gesellschaft mit einigen französischen Chemikern, in das Gefängniß geworfen. In der Unterhaltung mit diesen erwachte bei ihm Neigung zur Chemie, und nach seiner Freilassung machte er sich bald als fleißiger Analytiker bekannt. Viele Feinde zog er sich im Anfange dieses Jahrhunderts in Deutschland dadurch zu, daß er den damals herrschenden naturphilosophischen Ansichten schroff entgegentrat. In Folge des oben erzählten Vorfalles wandte er sich ganz von der Chemie ab. — Seine Untersuchungen veröffentlichte er in den Philosophical Transactions, Tilloch's Philosophical Magazin, Nicholson's Journal, den Annales de Chimie und anderen Zeitschriften. Seine Remarks upon chemical nomenclature erschienen 1802.

Palladium. dium darſtellen könne, legte er der Royal Society zu London vor, wo ſie Wollaſton, als Secretär der Geſellſchaft, vorlas; ſodann wurde die Abhandlung auch in den Philosophical Transactions abgedruckt. Gleich nachher wurde ein anderes anonymes Schreiben in Umlauf gebracht, worin eine bedeutende Prämie dem verſprochen wurde, welcher nach Chenevix' Vorſchrift oder nach irgend einer anderen Methode Einen Gran Palladium künſtlich darſtelle. Niemand meldete ſich; auch verſuchten Val. Roſe d. J., Gehlen, Trommsdorff und Richter vergebens, auf dem von Chenevix vorgeſchriebenen Wege einen Körper, der die für das Palladium angegebenen Eigenſchaften habe, darzuſtellen. 1804 veröffentlichte Wollaſton, daß er das Palladium entdeckt habe, und beſchrieb das Verfahren, wie es aus dem Platinerz auszuziehen ſei. — Der Name iſt von dem durch Olbers 1802 entdeckten und als Pallas bezeichneten Planeten entlehnt.

Rhodium. Als Wollaſton *) ſich als Entdecker des Palladiums nannte (1804), kündigte er zugleich an, daß noch ein neues Metall in dem rohen Platinerz enthalten ſei, das Rhodium. Dieſen Namen wählte er dafür (nach dem griechiſchen Worte ῥοδόεις, roſig), weil die ſauren Löſungen deſſelben in der Regel roſenroth ſind.

ridium und Osmium. Smithſon Tennant **) entdeckte 1802 an dem Rückſtande, welcher bei Behandlung des rohen Platinerzes mit Königswaſſer bleibt, beſon-

---

*) William Hyde Wollaſton, der Sohn eines Geiſtlichen zu Chiſelhurſt war 1766 geboren. Er ſtudirte die Arzneikunde zu Cambridge und London und promovirte an der erſteren Univerſität. Dann prakticirte er einige Jahre zu Bury St. Edmunds und ſpäter zu London. Hier meldete er ſich zu einer Stelle, welche an dem St. George's Hoſpital erledigt war; da ihm ein anderer, ſeiner Anſicht nach weniger Befähigter, vorgezogen wurde, gab er die Medicin ganz auf, und beſchäftigte ſich nun vorzugsweiſe mit Phyſik und Chemie. 1793 wurde er zum Mitgliede der Royal Society und ſpäter zum Secretär dieſer Anſtalt ernannt. Er ſtarb im Anfange des Jahres 1829, nach längerem ſchmerzhaften Krankenlager. — Seine Unterſuchungen publicirte er vorzüglich in den Philosophical Transactions ſeit 1797, und in Thomſon's Annals of Philosophy.

**) Smithſon Tennant war der Sohn eines engliſchen Geiſtlichen, und zu Selby in Yorkſhire 1761 geboren. Um Medicin zu ſtudiren, bezog er 1781 die Univerſität zu Edinburg, wo er unter Black Chemie ſtudirte, und 1782 die zu Cambridge, wo er ſich hauptſächlich mit Chemie, Botanik und Mathematik beſchäftigte. 1784 bereiſte er Dänemark und Schweden und wurde hier mit Scheele bekannt; bald darauf bereiſte er Frankreich und die Niederlande.

re Eigenschaften, die ihn zu der Vermuthung leiteten, er enthalte ein Iridium und Osmium.
eues Metall. Während er noch mit dieser Untersuchung beschäftigt war, andte auch Descotils *) diesem Gegenstande seine Aufmerksamkeit ; die Resultate seiner Versuche veröffentlichte dieser 1803. Er fand, daß hes Platinerz stark geglüht einen blauen Sublimat giebt; daß eine Auflösung on rohem Platin mit Salmiak einen um so braunrotheren Niederschlag iebt, je mehr von dem schwarzen Pulver, welches bei der ersten Einwirkung es Königswassers auf rohes Platin bleibt, in der Lösung enthalten ist. Er igte, daß die verschiedene Farbe solcher Niederschläge nicht auf dem Gehalt n verschiedenen Oxydationsstufen des Platins beruhe, sondern daß in ihnen rschiedene Metalle enthalten seien (das aus dem gelben Salmiakniederschlag ducirte Metall [Platin] löste sich leicht in Königswasser, das aus dem raunrothen reducirte hingegen löste sich nie vollständig in dieser Säure). ls er den braunrothen Salmiakniederschlag glühte, und Sauerstoff darber leitete, erhielt er einen blauen Sublimat, und das im Rückstand entaltene Metall war in Königswasser leicht lösliches Platin. Aus mehreren ersuchen der Art zog er den Schluß, die dunkel gefärbten Platinsalze entalten ein eigenthümliches Metall, welches für sich fast unlöslich, mit Platin reinigt aber im Königswasser löslich sei, und dessen Oxyde zum Theil üchtig seien. Zu ähnlichen Resultaten gelangten Fourcroy und Vauuelin, welche zu gleicher Zeit sich mit diesem Gegenstande beschäftigten; e behandelten den Rückstand, welchen rohes Platin mit Königswasser diirt läßt, mit Aetzkali in der Hitze, neutralisirten die gebildete und in Wasser gelöste Masse mit Salzsäure, und erhielten eine gelbe Flüssigkeit.

Von 1786 bis 1788 lebte er wieder zu Cambridge, von dem letzteren Jahre an längere Zeit zu London. 1792 kam er wieder nach Frankreich und kehrte 1793, nach einer Reise durch Italien und Deutschland, nach London zurück. 1813 wurde er Professor der Chemie an der Universität Cambridge. 1814 besuchte er das südliche Frankreich, und starb 1815 auf der Rückreise zu Boulogne, in Folge eines Sturzes mit dem Pferde. — Seine chemischen Untersuchungen wurden in den Philosophical Transactions, von 1791 an, veröffentlicht.

*) Hippolyte Victor Collet-Descotils war 1773 zu Caën geboren. Er bestimmte sich für das Bergwesen, studirte Chemie unter Vauquelin, begleitete 1798 die französische Expedition nach Aegypten, und war dort Mitglied des Institut d'Egypte. Nach seiner Zurückkunft nach Frankreich wurde er als Professor der Chemie an der Ecole des mines angestellt. Er starb 1815.

Iridium und Osmium.

Daraus ſtellten ſie ein Metall dar, welches ſich nur äußerſt ſchwierig in Königswaſſer löſte, und deſſen Löſung durch Salmiak nicht niedergeſchlagen wurde. Sie erklärten dieſes Metall für neu, und glaubten, es ertheile mit Platin vereinigt dem Salmiakniederſchlag des letzteren eine dunkle Färbung. Dieſe Reſultate publicirten ſie 1803; im folgenden Jahre veröffentlichten ſie eine ausführlichere Unterſuchung über das neue Metall, und gaben an, es ſei ſpröde, könne zum Theil durch Hitze verflüchtigt werden, ſei faſt unangreifbar ſelbſt durch Königswaſſer, oxydire ſich aber durch Erhitzen mit Aetzkali, u. ſ. w. Sie ſowohl, wie Descotils, glaubten es mit Einem eigenthümlichen Metall zu thun zu haben; bald darauf (noch 1804) zeigte Smithſon Tennant, daß in dem Rückſtande der Einwirkung des Königswaſſers auf rohe Platina zwei neue Metalle ſich befinden, welche er als Osmium (von dem griechiſchen Worte ὀσμή, Geruch, wegen des eigenthümlichen Geruchs ſeines flüchtigen Oxyds) und Iridium (wegen der Verſchiedenheit der Farbe, welche ſeine verſchiedenen Oxyde in der Verbindung mit Salzſäure haben) bezeichnete.

Nach der Entdeckung dieſer einzelnen Metalle bemühte man ſich, Methoden zu entdecken, das rohe Platinerz vollſtändig in ſeine Beſtandtheile zu zerlegen. Unter dieſen Methoden erwarb ſich früher namentlich die von Vauquelin (1813 und 1814) angegebene Geltung; die von Berzelius (1828) vorgeſchriebene, mit deren Aufſtellung er die genaue Unterſuchung des chemiſchen Verhaltens der einzelnen Metalle verband, dient noch jetzt den Chemikern als Richtſchnur.

Beiträge

zur

Geschichte der organischen Chemie.

Ueber die Ausbildung der organiſchen Chemie im Allgemeinen.

Mit Recht betrachtet man das Studium und die Erkenntniß der organi- Einleitun
hen Verbindungen als vorzugsweiſe der neueſten Zeit angehörig; während
ngerer Zeit wurde die Mineralchemie mit Vorliebe betrieben, und in Be-
hung auf die hierher gehörigen Subſtanzen zuverläſſigere Beobachtungen
ſammelt, während über die organiſchen Verbindungen nur unſichere Wahr-
hmungen gemacht und ſchwankende Anſichten aufgeſtellt wurden. Oft
ſchäftigten ſich die Chemiker hauptſächlich mit Unterſuchungen über un-
ganiſche Subſtanzen; doch würde man ſehr irren, wollte man behaupten,
s habe früher dies Verhältniß zwiſchen organiſcher und unorganiſcher
hemie beſtanden. Zu mehr als einer Zeit war früher die organiſche Che-
ie der hauptſächlich bearbeitete Theil unſerer Wiſſenſchaft, und öfters ſchon
ren Unterſuchungen, die dieſem Theile angehören, maßgebend für die
ichtung und die Anſichten der Chemiker überhaupt.

Die chemiſchen Kenntniſſe der Alten, wenn wir die unzuſammenhän-
nden einzelnen Wahrnehmungen derſelben ſo nennen wollen, waren ſicher
Beziehung auf die organiſchen Verbindungen nicht unvollkommner als in
eziehung auf die unorganiſchen; im Gegentheil knüpfen ſich die Beobach-
ngen, welche Thatſachen von allgemeinerer Bedeutung betreffen, vorzugs-
eiſe an Gegenſtände der organiſchen Chemie. Die einzige Säure, welche
e Alten kannten, war eine organiſche Säure, der Eſſig; eine organiſche
ubſtanz, der Gallâpfelſaft, war das erſte Reagens, deſſen man ſich be-
nte; an einem organiſchen Körper, dem Terpenthin, übte man ſich am
heſten in unvollkommenen Deſtillationsverſuchen. Die erſte künſtliche
arſtellung von Salzen geſchah mittelſt einer organiſchen Säure; der Proceß,

Einleitung. deſſen genauere Unterſuchung ſpäter auf einen großen Theil der organiſchen Chemie ein ſo helles Licht verbreitet hat, der Verſeifungsproceß, wurde ſchon in alter Zeit ausgeübt. Eine Menge einzelner organiſcher Körper, welche in der neueren Zeit zu Ausgangspunkten wichtiger Unterſuchungen wurden, waren den Alten bekannt: Fette, Oele, Harze, Gummi, Stärkemehl, Zucker, Eſſig, Farbeſtoffe verſchiedener Art; von den wichtigeren chemiſchen Vorgängen, welche die Bildung neuer organiſcher Körper bedingen, die Weingährung und die Eſſiggährung, die Deſtillation für ſich (namentlich die Darſtellung des Terpenthinöls), die Behandlung fetter Körper mittelſt Alkalien.

Während des Zeitalters der Alchemie gewinnt das Studium der unorganiſchen Verbindungen einen Vorſprung vor dem der organiſchen. Die Verbeſſerung von Darſtellungsmethoden, namentlich der Deſtillation, führt zwar auch zur Auffindung neuer organiſcher Subſtanzen (der Weingeiſt wird iſolirt, mehrere ätheriſche Oele dargeſtellt, die trockne Deſtillation organiſcher Verbindungen, des Weinſteins z. B., zuerſt verſucht), und auch die Bereitung neuer unorganiſcher Körper leitet zu der Unterſuchung ihres Verhaltens mit organiſchen (die Einwirkung von Säuren auf Weingeiſt iſt ſchon im 13. Jahrhundert der Gegenſtand von Verſuchen), aber im Allgemeinen ließ der Endzweck, welcher die chemiſchen Arbeiten vom 4. bis zum 16. Jahrhundert dominirte — das Streben, den Stein der Weiſen darzuſtellen — die Alchemiſten vorzugsweiſe mit mineraliſchen Subſtanzen arbeiten. — Die Pharmacie, ſo weit ſie bis zu dem Ende des 15. Jahrhunderts ausgebildet war, förderte die organiſche Chemie ebenſo wenig als die unorganiſche.

In dem 16. Jahrhundert bemächtigten ſich vorzugsweiſe zwei Richtungen der Chemie: die mediciniſche und die metallurgiſche. Erſtere übt einen größeren Einfluß auf unſere Wiſſenſchaft aus, indem die auf ſie bezüglichen Anſichten heftiger discutirt werden, öfters wechſeln, mehr Kräfte in Bewegung ſetzen und in weiterem Kreiſe die Aufmerkſamkeit auf ſich ziehen. Die metallurgiſche Chemie kommt früher zu beſtimmten Reſultaten, ihre Erkenntniß ſchließt ſich früher ab. Während in der metallurgiſchen Chemie der erſte ausgezeichnete Repräſentant (Agricola) auch der iſt, deſſen Kenntniſſe und Anſichten lange auch in den Einzelnheiten faſt unverändert fortgepflanzt werden, weichen die Führer der iatrochemiſchen Richtung (Paracelſus, van Helmont, Sylvius u. A.) bei weitem mehr in ihren Anſichten von einander aber, ſo weit dieſe den chemiſchen Proceß in dem lebenden Körper betreffen. Aus der metallurgiſchen Chemie gehen in jener Zeit

vorzugsweise die positiven Erfahrungen hervor, bestimmte Beobachtungen über das Verhalten von unorganischen Körpern zu einander. Aus der Jatrochemie gehen vorzugsweise theoretische Ansichten hervor, und die allgemeinen theoretischen Lehren jener Zeit stützen sich hauptsächlich auf Untersuchungen von organischen Substanzen und auf die Betrachtungen des chemischen Processes in dem Thiere und in der Pflanze. Die Einwirkung der Hitze auf organische Substanzen dient als Ausgangspunkt für die Aufstellung von Ansichten über die chemischen Elemente; auf die Betrachtung, wie Thiere und Pflanzen wachsen, stützt van Helmont seine Idee, daß das Wasser der eigentliche Urstoff aller Dinge sei (vergl. Theil I, Seite 120 und Theil II, Seite 273); im Zusammenhang mit der (unrichtigen) Betrachtung der Lebensvorgänge im Thierkörper bildet sich die Erkenntniß des Gegensatzes zwischen Säuren und Alkalien aus. — Die pharmaceutische Chemie, welche durch die iatrochemischen Bestrebungen geschaffen wurde, macht sichrere Beobachtungen, welche als Vorarbeiten zu einer wissenschaftlichen Chemie dienen konnten, gleichfalls hauptsächlich an den unorganischen Substanzen, namentlich an den Metallen. Bei weitem sparsamer waren solche Beobachtungen (das Auffinden eigenthümlicher Substanzen z. B.) in Beziehung auf die organischen Körper; das Bestreben, aus diesen die eigentlich wirksamen Bestandtheile zu gewinnen, leitete nicht zu solchen Resultaten, wie man wohl erwarten könnte, weil man diese Bestandtheile nicht ganz isolirt, sondern in einer passenden arzneilichen Form zu erhalten suchte. Doch ging aus diesem Streben die Auffindung einzelner wichtiger organischer Körper hervor; durch trockne Destillation stellte man aus der Benzoë die Benzoësäure, aus dem Bernstein die Bernsteinsäure, aus dem Holz den Holzessig dar; das Aceton scheint man schon damals erhalten zu haben; die Versüßung von Säuren durch Behandlung mit Weingeist wird bearbeitet, und der Schwefeläther gewonnen, der Milchzucker isolirt, u. a. Aber dies war immer nur wenig gegen die Zahl von Entdeckungen, welche man in Beziehung auf die mineralischen Substanzen machte.

Während des Zeitalters der medicinischen Chemie arbeitet also die iatrochemische Richtung vorzugsweise in der Aufstellung allgemeinerer Ansichten, und berücksichtigt hierbei hauptsächlich das Verhalten organischer Substanzen zu einander; die metallurgisch-chemische arbeitet hingegen vorzugsweise in der Constatirung einzelner Thatsachen, und beobachtet fast ausschließlich an unorganischen Körpern. Mit dem Beginne des Zeitalters der phlogistischen

Einleitung. Theorie, mit der Erkenntniß, welches Ziel der Chemie eigentlich vorgeſteckt iſt, ſieht man auch die Unhaltbarkeit der iatrochemiſchen Theorien ein, und es trägt dieſes weſentlich dazu bei, das Intereſſe an der Unterſuchung der organiſchen Körper, deren Betrachtung die Jatrochemiker zu ſo irrigen Reſultaten geleitet hatte, zu ſchwächen. Dagegen erkennt man, welchen Schatz von ſicheren Beobachtungen die Chemie den metallurgiſchen Scheidekünſtlern verdankt, und dieſes leitet zu der vorzugsweiſen Bearbeitung der mineraliſchen Subſtanzen. Man ſtrebt jetzt, das Verhalten der verſchiedenen Körper zu einander genauer kennen zu lernen, zu unterſuchen, aus welchen Beſtandtheilen die Verbindungen zuſammengeſetzt ſind; es iſt natürlich, daß man ſich hauptſächlich mit denjenigen Körpern beſchäftigte, welche weniger leicht veränderlich ſind, mit denjenigen Verbindungen, deren Analyſe durch die Syntheſe beſtätigt werden kann. So gewann das Studium der unorganiſchen Subſtanzen ein Uebergewicht über das der organiſchen, und wo man ſich mit der Unterſuchung der letzteren noch beſchäftigte, bediente man ſich der Methoden, welche ſich bei den unorganiſchen Verbindungen am beſten bewährt hatten. Die organiſchen Subſtanzen wurden jetzt hauptſächlich aus dem pharmaceutiſchen, weniger aus dem wiſſenſchaftlich chemiſchen Standpunkt (und dann nur nach dem Muſter der Mineralkörper) unterſucht. Das Studium der unorganiſchen Subſtanzen ließ Verbindungen oder Zerlegungen erkennen, von denen jede einzelne, genau unterſucht, die ganze wiſſenſchaftliche Chemie Fortſchritte machen ließ; bei dem Studium der organiſchen Subſtanzen hatte man immer noch hauptſächlich die Zubereitung pharmaceutiſcher Mittel im Auge, manchmal auch die Erklärung und Ausbildung techniſcher Proceſſe, wie z. B. bei den Unterſuchungen über Farbeſtoffe u. a. Selten nur ſind die rein wiſſenſchaftlichen Arbeiten über ſolche Gegenſtände, bis gegen das Ende des Zeitalters der phlogiſtiſchen Theorie. Zu dem letzteren Zeitpunkte aber beginnt die organiſche Chemie raſchere Fortſchritte zu machen; Scheele's und Bergman's Unterſuchungen brechen hier die Bahn. Viele organiſche Säuren werden als eigenthümliche unterſchieden, und ihre Eigenſchaften und Verſchiedenheiten genauer unterſucht; man lernt natürlich vorkommende organiſche Säuren aus anderen Körpern durch Kunſt darſtellen, wie z. B. die Kleeſäure; die Einwirkung von Salpeterſäure auf noch andere organiſche Körper, die Einwirkung von Schwefelſäure und Braunſtein auf einige derſelben wird unterſucht; ein Zweig der organiſchen Chemie, welcher ſeit den Mißgriffen der Jatrochemiker nur

parsam bearbeitet worden war, die Thierchemie, gewinnt an H. M. Rouelle inen genaueren Bearbeiter.

Das Intereſſe, welches die organiſchen Verbindungen durch dieſe Ar- eiten erhielten, ließ ſie auch von den Antiphlogiſtikern ſogleich und fort- ährend unterſucht werden, obgleich Lavoiſier's Reform der Chemie ſich unächſt an die genauere Beachtung der Gewichtsverhältniſſe bei unorgani- chen Subſtanzen knüpfte. Lavoiſier ſelbſt ſuchte — nachdem er erkannt atte, welche unzerlegbare Subſtanzen hauptſächlich in die Zuſammenſetzung rganiſcher Verbindungen eingehen — auch zuerſt die quantitative Zuſam- nenſetzung für mehrere derſelben zu ermitteln; ſeine Reſultate wandte er an ur Erklärung mehrerer der wichtigſten Veränderungen, welche einzelne or- aniſche Subſtanzen erleiden, wie z. B. der Wein- und Eſſiggährung. Unter en ihm zunächſt ſtehenden Chemikern waren es vorzüglich Fourcroy und Vauquelin, welche der organiſchen Chemie ihre Kräfte zuwandten, und rganiſch-chemiſche Proceſſe (den der Aetherbereitung z. B.) zu erklären ſuch- en. Die Analyſe einzelner organiſcher Subſtanzen wurde bald durch Gay- uſſac und Thénard, Berzelius u. A. genauer ausgeführt. Der letz- re der genannten Chemiker bewies 1814, daß auch für die organiſchen erbindungen die ſtöchiometriſchen Geſetze gültig ſind. Gay-Luſſac zeigte 815, daß ſich ein zuſammengeſetzter Körper, das Cyan, wie ein einfacher rhalten kann. Ein Muſter einer vollſtändigeren und erſchöpfenden Unter- uchung in der organiſchen Chemie wurde durch Chevreul's Arbeiten über e Fette gegeben; es wurde hier der Nutzen der Unterſuchungsweiſe gezeigt, e Veränderungen, welche ein Körper durch chemiſche Behandlung mit an- ren Subſtanzen erleiden kann, genau zu ſtudiren, den Körper ſelbſt und ine Veränderungsproducte zu analyſiren, das Quantitätsverhältniß der eränderungsproducte zu beſtimmen, und ſo Controlen für die Analyſen nd Anhaltspunkte für die Beurtheilung zu gewinnen, was bei der Ein- irkung anderer Subſtanzen auf jenen Körper vorgeht, und welche Conſti- tion man demſelben beizulegen habe. Es war dieſe Unterſuchungsweiſe, e Vergleichung der Veränderungsproducte eines Körpers mit dieſem und nter einander, durch welche Liebig und Wöhler in ihren zahlreichen Ar- iten (vergl. Theil I, Seite 438 ff.) zeigten, wie die ſchwierigſten Gegen- ände der organiſchen Chemie zu bearbeiten ſeien; es war dieſe Unterſuchungs- eiſe, welche erkennen ließ, daß in organiſchen Verbindungen ein Theil der lemente unter ſich in einer innigeren Verbindung ſtehen könne, als mit

Einleitung. den anderen, und welche ſo die rationelle Conſtitution der organiſchen Verbindungen beurtheilen und die Exiſtenz organiſcher Radicale annehmen ließ. — Das Gebiet der organiſchen Chemie wird nach allen Richtungen durchforſcht; den wenigen Beiſpielen, die man ſchon früher über die künſtliche Erzeugung natürlich vorkommender organiſcher Subſtanzen kannte, reiht ſich bald eine größere Zahl an; es mögen von dieſen hier nur Kirchhoff's Umwandlung des Stärkemehls in Zucker (1811), Döbereiner's Darſtellung der künſtlichen Ameiſenſäure (1822), Wöhler's Bereitung des künſtlichen Harnſtoffs (1828) hervorgehoben werden. — Mit dem genaueren Studium einer größeren Zahl von organiſchen Verbindungen lernt man Analogien kennen, welche die Betrachtung verſchiedener Subſtanzen und ihrer Veränderungsproducte erleichtern; es iſt in dieſer Beziehung namentlich an die Arbeiten zu erinnern, welche Dumas 1827 und 1828 gemeinſchaftlich mit Boullay über den Weingeiſt, und 1834 gemeinſchaftlich mit Péligot über den Holzgeiſt publicirte. — Die Unterſuchungsweiſe, welche ſich bei der Erforſchung der einfacher zuſammengeſetzten organiſchen Körper bewährte, wurde endlich auch auf die complicirteren animaliſchen Subſtanzen anzuwenden verſucht; Mulder's *) Forſchungen, und die Unter-

*) Gerard Johannes Mulder iſt 1802 zu Utrecht geboren. In den Schulen ſeiner Vaterſtadt erhielt er den erſten Unterricht; durch ſeinen Vater, einen praktiſchen Arzt zu Utrecht, wurde er zu dem Studium der Medicin und Chirurgie hingeleitet. 1819 bezog Mulder die Univerſität zu Utrecht, wo er ſich neben der Medicin hauptſächlich mit dem Studium der Naturwiſſenſchaften und der Mathematik beſchäftigte. 1825 promovirte er als Doctor der Medicin und Pharmacie, und ließ ſich als praktiſcher Arzt in Amſterdam nieder. 1826 verließ er dieſe Stadt wieder, um in Rotterdam eine Stelle als Lector der Phyſik bei der bataviſchen Geſellſchaft anzutreten; außerdem wurde er hier auch mit dem botaniſchen Unterrichte im Apothekerverein beauftragt. 1827 wurde in Rotterdam eine kliniſche Schule errichtet, an welcher Mulder als Lector der Botanik und bald auch als Lector der Chemie angeſtellt wurde; außerdem lehrte er hier noch Pharmacie und Pharmakologie, neben der Botanik noch Zoologie und Arzneimittellehre. Von einer ausgedehnten Praxis als Arzt gedrängt, legte er letztere Lehrfächer 1830 nieder. Einem Rufe als Profeſſor der Chemie nach Amſterdam (1832) folgte Mulder nicht; Profeſſor der Chemie in Utrecht wurde er 1841. Von ſeinen Schriften heben wir hervor: Leerboek der scheikundige werktuigkunde (1832—33, 2 Bde.) und Proeve eener algemeene physiologische Scheikunde (ſeit 1843; deutſche Ueberſetzungen ſeit 1844). Selbſtſtändig erſchienen auch mehrere einzelne Vorleſungen von ihm (ſo 1844 Het streven der stof naar harmonie; in demſelben Jahre De elementen; 1845 De stoffelyke wereld, een middel tot

jungen, welche ſich hieran knüpfen, ſind hier hervorzuheben, aber weiter auf Entwickelung einzugehen, in welcher auch dieſer Theil der Chemie jetzt riffen iſt, würde über die Grenzen dieſer Berichterſtattung hinausführen.

Unſere Zeit ſieht noch zu, wie ſich das Gebiet der organiſchen Chemie ner mehr erweitert, wie die Unterſuchungen in dieſem Gebiete immer all- neinere Wichtigkeit erhalten, wie für die Discuſſionen über chemiſche Claſ- :ation u. a., für die Beantwortung von Fragen, die für die allgemeine mie fundamentale ſind, den Reſultaten, welche bei den Forſchungen r organiſche Körper erlangt wurden, ein immer ausgedehnteres Stimm-)t vindicirt wird, und wie die organiſche Chemie eine immer größere ichtigkeit für andere Wiſſenſchaften erhält. Aus dem hiſtoriſchen Stand- ukte läßt ſich ſomit über dieſe Ausbreitung des Einfluſſes der organiſchen mie auf die Chemie im Allgemeinen noch nicht urtheilen; nur über die heren Forſchungen und Anſichten iſt hier Genaueres mitzutheilen. Wir llen hier zunächſt unterſuchen, nach welchen Anſichten man die organi- n Subſtanzen von den unorganiſchen unterſchied; wir haben die früheren rſuche durchzugehen, welche man anſtellte, um die Zuſammenſetzung der anifchen Verbindungen zu ermitteln, und welche Behauptungen hinſicht- der rationellen Conſtitution (der näheren Beſtandtheile) dieſer Körper f die Reſultate geſtützt wurden, die man bezüglich ihrer empiriſchen Con- ution (der entfernteren Beſtandtheile) erlangt zu haben glaubte.

Unterſcheid der organiſ und der unorganiſc Verbindun

Eine Unterſcheidung der organiſchen Verbindungen von den unorganiſchen nte in der Chemie zu jener Zeit nicht ſtattfinden, wo die Ausübung derſelben iglich die Darſtellung des Steins der Weiſen zum Zweck hatte, und wo e Eintheilung der Scheidekunſt nur auf der Unterſcheidung der verſchiedenen

---

hoogere ontwikkeling), welche zum Theil durch Ueberſetzung auch bei uns verbreiteter geworden ſind. Mulder iſt noch der Verfaſſer zahlreicher einzelner Abhandlungen, welche in verſchiedenen Zeitſchriften zerſtreut ſind. Mit van Hall und Vrolik redigirte er 1826—1832 die Bydragen tot de natuurkundige wetenschappen; allein von 1833 bis 1836 und mit Wenckebach von 1836 bis 1838 das Natuur- en scheikundig archief; mit Miquel und Wenckebach das Bulletin des sciences physiques et naturelles en Neerlande; ſeit 1842 die Scheikundige onderzoekingen gedaan in het laboratorium der Utrechtsche Hoogeschoel.

Unterſcheidung der anorganiſchen und der organiſchen Verbindungen.

Operationen beruhte. In den Schriften der Alchemiſten wird der Eſſig von den Mineralſäuren nicht anders unterſchieden, als dieſe unter ſich: die Darſtellung des Steins der Weiſen verſuchte man in der Bearbeitung mineraliſcher, vegetabiliſcher und animaliſcher Subſtanzen (vergl. Theil II, Seite 224—233); man hielt alſo die letzteren für nicht weſentlich verſchieden von den erſteren, da doch die Hervorbringung eines mineraliſchen Körpers, die Verwandlung der unedlen Metalle in Gold, als das Ziel der ganzen Arbeiten angeſehen wurde. — Die ſyſtematiſchen Schriftſteller aus dem Zeitalter der Alchemie bekümmerten ſich ebenſo wenig um den Unterſchied der organiſchen Körper von den unorganiſchen; die ganze Chemie zerfällt z. B. nach Ripley (1471; vergl. Theil II, Seite 9) in die Ausübung der Calcination, Putrefaction, Exaltation u. ſ. f. Solche Operationen konnte man mit mineraliſchen und mit vegetabiliſchen oder animaliſchen Subſtanzen vornehmen; es war von dieſem Standpunkte aus kein Grund vorhanden, die letzteren abgeſondert von den erſteren zu betrachten.

In dem Zeitalter der mediciniſchen Chemie ließ man die geſammte Chemie zerfallen in die Lehre von den chemiſchen Operationen und in die Lehre von der Darſtellung der chemiſch eigenthümlichen Subſtanzen; ſo geſchah dies z. B. von Libavius in deſſen Alchymia (1595; vergl. Theil II, Seite 11). In dem erſteren Abſchnitte war keine Rückſicht auf den Unterſchied zwiſchen organiſchen und unorganiſchen Subſtanzen zu nehmen; in dem zweiten bot ſich ebenſo wenig Anlaß dazu, da man die verſchiedenen chemiſchen Präparate, ohne Rückſicht auf ihre Herkunft, nach der Art ihrer Darſtellung und nach ihren äußeren Eigenſchaften claſſificirte. Unter den Extracten ſtehen die Quinteſſenz aus dem Arſenik (welche durch Bearbeitung deſſelben mit Kochſalz, Kolkothar, Eiſenfeile u. a. dargeſtellt werden ſollte) und die Quinteſſenz der Vegetabilien, z. B. der Weingeiſt; unter den Oelen ſtehen die Oele aus den Vegetabilien, aus den Thieren und aus den Metallen (die Oele aus den Metallen waren z. B. die Deſtillationsproducte von Salzen derſelben mit organiſchen Säuren [Eſſig] oder leicht zerfließende Präparate; oleum arsenici wurde z. B. durch ſtarkes Erhitzen von Salpeter mit Arſenik und durch Zerfließenlaſſen bereitet), obgleich Libavius ſchon bemerkte, den dickflüſſigen metalliſchen Präparaten komme die Benennung Oel eigentlich nicht zu.

Eine ſyſtematiſche Eintheilung der Chemie in mineraliſche, vegetabiliſche und animaliſche findet ſich erſt in dem Zeitalter der phlogiſtiſchen Theorie

ſo z. B. gleich im Anfange deſſelben in N. Lemery's Cours de chymie (1675). Als Aufgabe der Chemie betrachtete dieſer, die verſchiedenen Subſtanzen kennen zu lernen, qui se rencontrent dans un mixte. Unter mixte verſteht er die Naturproducte im Allgemeinen, und zwar unterſcheidet er die Metalle, Mineralien, Erden und Steine als mineraliſche, die Pflanzen, Gummi- und Harzarten, Schwämme, die Früchte, Samen, Säfte, Blumen, Mooſe, die Manna und den Honig als vegetabiliſche, und die Thiere, ihre einzelnen Theile und Excremente als animaliſche mixtes. Um die verſchiedenen chemiſch eigenthümlichen Körper und die chemiſch darzuſtellenden Arzneien zu claſſificiren, beachtet er alſo nur den Urſprung derſelben, nicht die Zuſammenſetzung. Seine Claſſification iſt oft, mit der jetzigen verglichen, fehlerhaft wegen zu großer Conſequenz; die Deſtillationsproducte des Bernſteins, als eines Minerals, ſtehen in der Mineralchemie, alle Zerſetzungsproducte des Weinſteins, das Weinſteinöl (zerfloſſenes kohlenſaures Kali) und der vitrioliſirte Weinſtein (ſchwefelſaures Kali) in der Pflanzenchemie. Die Eſſigſäure ſteht unter den vegetabiliſchen Subſtanzen, aber von den eſſigſauren Salzen handelt er, inconſequent, in der Mineralchemie; ebenſo von den Deſtillationsproducten derſelben. In der Thierchemie ſpricht er nur von der Deſtillation der Vipern, des Urins, von dem Honig (ob er gleich im Anfang ſeines Werkes ihn zu den vegetabiliſchen Subſtanzen rechnet), und von der Deſtillation des Wachſes. Unterſcheid organiſchen unorganiſch bindung

Dieſe Art der Unterſcheidung der chemiſchen Verbindungen, lediglich nach ihrem Urſprunge, blieb zunächſt die herrſchende. Die Begründer der phlogiſtiſchen Theorie, Becher und Stahl, ſuchten indeß bereits für die Subſtanzen, welche in den verſchiedenen Naturreichen entſtehen, auch einen Unterſchied in der Zuſammenſetzung nachzuweiſen; ſo meinte Becher in der Physica subterranea (1669), die Elemente ſeien zwar in allen Naturreichen dieſelben, aber in den vegetabiliſchen und animaliſchen Subſtanzen auf eine verwickelte, in den mineraliſchen hingegen auf eine ſehr einfache Art zuſammengefügt. Stahl meinte in dem Specimen Becherianum (1702), in der Zuſammenſetzung der vegetabiliſchen und der animaliſchen Subſtanzen herrſche das wäſſerige und das brennbare Element vor. Daß dieſe beiden Elemente in den organiſchen Subſtanzen enthalten ſind, wies man dadurch nach, daß ſich aus ihnen bei der trocknen Deſtillation Waſſer bildet und Kohle zurückbleibt. Was in den erſten Lehrbüchern der phlogiſtiſchen Theorie als brennbare Körper im engeren Sinne zuſammengefaßt wird, begreift

Scheidung der iſchen und der anischen Verbindungen.

vorzugsweiſe ſolche Subſtanzen, die jetzt als organiſche bezeichnet werden: in Juncker's Conspectus chemiae (1730) werden als ſolche Subſtanzen neben dem Schwefel die Erdharze, die Pflanzenharze, die vegetabiliſchen Oele, der Kampher, das thieriſche Fett, die verſchiedenen Arten Kohle u. ſ. w. zuſammengeſtellt. — Auch Boerhave giebt in ſeinen Elementis chemiae (1732) für die Subſtanzen, welche die Chemie zu unterſuchen habe, nur eine Eintheilung nach dem Urſprung, ohne die mineraliſchen, vegetabiliſchen und animaliſchen Subſtanzen nach einer allgemeinen Verſchiedenheit in der Zuſammenſetzung zu trennen. Die vegetabiliſchen Säuren findet er nur inſofern von den Mineralſäuren unterſchieden, als dieſe letzteren Metalle auflöſen können, welche von den erſteren nicht angegriffen werden (Gold, Silber und Queckſilber nämlich), und als die vegetabiliſchen Säuren durch den thieriſchen Organismus gänzlich umgeändert werden können, die mineraliſchen aber nicht. Macquer unterſchied in ſeinem Dictionnaire de chymie (1778) die mineraliſchen Subſtanzen von den organiſirten, vegetabiliſchen oder animaliſchen, nach der Zuſammenſetzung; in allen organiſchen Subſtanzen ſei das Phlogiſton in der Verbindung zu Oel als näherer Beſtandtheil enthalten, in den unorganiſchen nie. Auch die vegetabiliſchen Säuren verdanken nach ihm ihre auszeichnenden Eigenſchaften einem Gehalt an ölartigen Beſtandtheilen, und er hielt es für wahrſcheinlich, daß die vegetabiliſchen Säuren in mineraliſche übergehen würden, wenn man ihnen alles Phlogiſton, was als Oel in ihnen enthalten ſei, entziehen könne. Dieſe Unterſcheidung wurde indeß nicht allgemein anerkannt; ſo behauptete namentlich Bergman in ſeiner Sciagraphia regni mineralis (1782), auch in den Mineralien komme das Phlogiſton in ölartiger Verbindung vor.

Lavoiſier unterſchied zuerſt die organiſchen Verbindungen der Zuſammenſetzung nach richtiger von den unorganiſchen. In ſeinem Traité elementaire de chimie (1789) gab er als Charakter der vegetabiliſchen Subſtanzen an, daß ſie aus Kohlenſtoff, Waſſerſtoff und Sauerſtoff beſtehen. Er machte im Allgemeinen, und namentlich noch in Beziehung auf die vegetabiliſchen Säuren, darauf aufmerkſam, daß dieſe drei Elemente in den vegetabiliſchen Körpern nicht zu denjenigen Subſtanzen als näheren Beſtandtheilen vereinigt ſeien, welche man durch Einwirkung chemiſcher Agentien daraus darſtellen könne; in den vegetabiliſchen Verbindungen ſei weder Waſſer, noch Kohlenſäure, noch Oel vorhanden, ſondern nur die Elemente

derſelben. In den animaliſchen Verbindungen ſeien außerdem noch Stickſtoff und Phosphor als Elemente enthalten. Unterſchied organiſchen unorganiſch bindung

Mit der Erkenntniß der eben genannten Beſtandtheile der organiſchen Subſtanzen wurde auch eine beſſere Eintheilung derſelben vorbereitet. Früher war dieſe ohne leitende Regel bald nach den chemiſchen, bald nach den phyſikaliſchen Eigenſchaften gemacht worden; man hatte Säuren, Fette, Oele, Harze, Balſame, Zucker unterſchieden, ohne einem beſtimmten Eintheilungsprincipe zu folgen. Lavoiſier verſuchte zuerſt, ein ſolches aufzuſtellen, wenn er auch noch in der Ausführung mancherlei Unrichtigkeiten beging, die in der Mangelhaftigkeit der damaligen Analyſe und in einem allzu großen Vertrauen darauf, daß Körper von ähnlicher Herkunft auch dieſelben Beſtandtheile enthalten mögen, begründet waren. Lavoiſier unterſchied die organiſchen Subſtanzen, welche Sauerſtoff enthalten, nach den chemiſchen Eigenſchaften in Säuren und Oxyde; die Unterabtheilungen machte er, namentlich für die Säuren, nach der Herkunft, weil mit ungleichem Urſprung auch verſchiedene Zuſammenſetzung verbunden ſei; vegetabiliſche Säuren enthalten Kohlenſtoff, Waſſerſtoff und Sauerſtoff, animaliſche auch Stickſtoff. Dieſe Eintheilung war mangelhaft, inſofern zu den animaliſchen Säuren Körper gerechnet wurden (Milchſäure, Schleimſäure, Ameiſenſäure u. a.), in welchen bei genauerer Unterſuchung kein Stickſtoff nachzuweiſen war; für mehrere vegetabiliſche Säuren wurde im Gegenſatz hierzu behauptet, ſie ſeien ſtickſtoffhaltig, ſo von Haſſenfratz für die Weinſteinſäure, von Prouſt für die Eſſigſäure. Dieſe Widerſprüche führten allmälig dahin, für die organiſchen Subſtanzen die Hauptabtheilungen nur nach dem chemiſchen Charakter anzunehmen (alle in ſtickſtofffreie und ſtickſtoffhaltige zu theilen, dieſe wieder in ſaure und nichtſaure u. ſ. w.) und erſt in den Unterabtheilungen den Urſprung zu berückſichtigen.

Lavoiſier's Definition der organiſchen Subſtanzen, als Verbindungen aus wenigen beſtimmten Elementen, war bei weitem richtiger, als die ſeiner Vorgänger, aber ſie war nicht erſchöpfend; nach ihr könnte man unter die organiſchen Verbindungen Subſtanzen zählen, welche Lavoiſier nicht als dahin gehörig betrachtete, oder man müßte Subſtanzen der unorganiſchen Chemie zurechnen, die offenbar nicht dahin gehören. Nahm er an, ein organiſcher Körper müſſe mindeſtens die drei Elemente Kohlenſtoff, Waſſerſtoff und Sauerſtoff enthalten, ſo mußte er Oel und Wachs, als deren Beſtandtheile er nur Kohlenſtoff und Waſſerſtoff betrachtete, davon aus-

Verſchiedenheit der unorganiſchen und der organiſchen Verbindungen.

ſchließen; nahm er jenes nicht an, ſo war kein Grund vorhanden, das kohlenhaltige Waſſerſtoffgas oder andere ſolche Körper, ſelbſt die Kohlenſäure, als unorganiſche Verbindungen anzuſehen. Mit der erſten Erkenntniß der wahren Zuſammenſetzung der organiſchen Verbindungen war alſo auch ſchon die Unſicherheit verbunden, wie ſie genügend zu definiren, und von den unorganiſchen zu unterſcheiden ſeien. Das Bedürfniß einer ſolchen Eintheilung des Gebietes der Chemie, als eines Hülfsmittels für die Darſtellung und Erlernung der Wiſſenſchaft, war von jener Zeit an gefühlt und man verſuchte ihm zu genügen; aber ſo oft man eine ſichere Grundlage für eine ſolche Unterſcheidung gewonnen zu haben glaubte, kam eine neue Entdeckung, welche ihre Unhaltbarkeit erwies. Mit dem Fortſchreiten der organiſchen Analyſe wies man in ſolchen organiſchen Körpern drei Beſtandtheile nach, in welchen Lavoiſier nur zwei angenommen hatte (z. B. für Oel und Wachs); es bildete ſich die Anſicht aus, alle organiſchen Verbindungen ſeien mindeſtens ternäre, während ſich alle unorganiſchen als binäre betrachten laſſen. Sie wurde von 1815 an durch Dulong's und Döbereiner's Unterſuchungen der Kleeſäure, durch Gay-Luſſac's Unterſuchung des Cyans, durch Th. v. Sauſſure's Analyſe des Erdöls, Houtou-Labillardiere's Analyſe des Terpenthinöls u. a. widerlegt. — Die dann vorzüglich beachtete Unterſcheidung, daß ſich die unorganiſchen Verbindungen aus ihren Elementen darſtellen laſſen, die organiſchen aber nicht, wurde durch Wöhler's Entdeckung der Darſtellung des Harnſtoffs aus Cyanſäure und Ammoniak als nichtig dargelegt. Die ſpätere Unterſcheidung beider Arten von Verbindungen beruht auf den neueren Anſichten über die rationelle Conſtitution der organiſchen Subſtanzen; der Betrachtung, wie ſich dieſe Anſichten entwickelten, müſſen wir einige Angaben über die qualitative und quantitative Beſtimmung der Elemente der organiſchen Subſtanzen vorausgehen laſſen.

Beſtimmung der Beſtandtheile der organiſchen Subſtanzen — Aeltere Anſichten.

Die Veränderung organiſcher Körper durch die Hitze war Jahrhunderte hindurch der Ausgangspunkt zu den Betrachtungen über die Elemente jener Körper und aller Materie überhaupt. Die Anhänger des Ariſtoteles ſahen in den Verbrennungsproducten des Holzes, in der Flamme, dem zum Verſchein kommenden Waſſer, dem aufſteigenden Rauch und der zurückbleibenden Aſche

die vier Elemente Feuer, Wasser, Luft und Erde, und glaubten, daraus sei das Holz zusammengesetzt gewesen. Die Alchemisten unterschieden das bei der Verbrennung sich Verändernde von dem dabei sich unverändert Verflüchtigenden als Schwefel von Queckſilber, und ſpäter auch noch das unveränderte Feuerbeſtändige als Salz, und betrachteten alle Subſtanzen als aus dieſen drei Principien beſtehend. So meint Libavius in dem erſten Theile ſeiner Commentariorum Alchemiae (um 1600) namentlich in Beziehung auf organiſche Subſtanzen: Principia sunt Sal, Sulphur, Mercurius, ex quibus fiunt spiritus, liquoresque, olea, aquae essentiales. Beſtimmung der Beſtandtheile organiſchen Subſtanzen. — Ältere Anſichten.

Andere Chemiker ſtimmten zwar inſofern mit den früheren überein, als auch ſie die Hitze für das wirkſamſte Agens hielten, einen organiſchen Körper in ſeine Elementarbeſtandtheile zu zerlegen, aber ſie glaubten, dieſe Zerlegung geſchehe vollſtändiger durch das Erhitzen bei abgehaltener Luft. Beobachtungen über die Producte der trocknen Deſtillation organiſcher Subſtanzen lagen der Annahme von fünf Urbeſtandtheilen zu Grunde, für welche Le Fèvre in ſeinem Traité de chymie (1660), N. Lemery in ſeinem Cours de chymie (1675) und andere Chemiker jener Zeit ſich erklärten. In dem Waſſer, in der ſauren flüchtigen Flüſſigkeit, in dem brennbaren Oel, in dem auflöslichen und in dem unauflöslichen Theile des Rückſtandes ahen ſie die von ihnen angenommenen Elemente: das wäſſerige oder phlegmatiſche, das geiſtige oder mercurialiſche, das ölige oder ſchweflige, das ſalzige und das erdige. N. Lemery ſagt ausdrücklich, dieſe Elemente laſſen ſich leicht in den vegetabiliſchen und in den animaliſchen Subſtanzen nachweiſen, ſchwieriger in den mineraliſchen; den Alkohol, den Rosmaringeiſt u. a. Subſtanzen betrachtete er als vorzüglich aus geiſtigem und ſchwefligem Princip zuſammengeſetzt. An dem Guajakholze zeigte er ſpeciell, wie es durch die trockne Deſtillation in die fünf Principien zerlegt werde, und er ſagt, man könne dieſelben auf dieſe Weiſe aus allen Vegetabilien darſtellen *).

Gegen dieſe unrichtigen Meinungen wirkte nur wenig die Aufſtellung anderer Anſichten um die Mitte des 17. Jahrhunderts, welche ſchwieriger

*) Als ein Muſter einer Analyſe von einer organiſche Materien enthaltenden Subſtanz aus jener Zeit kann man die Unterſuchung von N. Lemery (in den Pariſer Memoiren für 1707) über den Kuhharn betrachten. Dieſe Flüſſigkeit war damals in Frankreich als Arzneimittel gebräuchlich; um ihre chemiſche Natur zu erforſchen, deſtillirte Lemery ſie zur Trockne, und glühte und wog er den Rückſtand. Das war die ganze Analyſe.

[illegible] Einfluß in ihrem Fundamentalsatze [illegible] Lehre. Alle [illegible] Wasser, welches sich in alle andere Körper [illegible] Theil I. Seite [illegible] und Theil [illegible] Seite [illegible]. Wenn er aber auch annahm, daß Wasser [illegible] für die organischen Körper [illegible] so scheint er doch auch angenommen zu haben [illegible] in andern [illegible] Körpern einen andern nähern Bestandtheil [illegible] Wasser in [illegible] Form enthalten. Das [illegible] durch die Einwirkung [illegible] die Erdenkohle [illegible] Aus und Asche [illegible] und [illegible] Aus [illegible] das Verhältniß dieser nähern Bestandtheile [illegible] Theil III. Seite 250).

Die [illegible] das Feuer zerlege jeden organischen Körper in seine Bestandtheile, wurde besonders durch [illegible] in dessen Chemia [illegible] hauptsächlich daß das Feuer auf diese Körper [illegible] aus der abgeschlossener Luft [illegible] und daß auf diese Art sich verschiedenartige Producte erhalten lassen, welche auf den Namen des [illegible] oder schwefligen Princips Anspruch machen können, und von denen keines diese Bezeichnung wirklich verdiene.

Die Erkenntniß dieser Wahrheit drang allmälig durch. [illegible] machte in den Verhandlungen der Pariser Akademie für 17[illegible] darauf aufmerksam, daß die Wärme die organischen Körper mehr verändere, als [illegible] und daß aus [illegible] und aus [illegible] Pflanzen ganz dieselben Stoffe [illegible] in den [illegible] Stoffen [illegible] Säure enthalten [illegible] die Zerlegung durch das Feuer zeige dieselbe nicht an. Er rieth, die organischen Körper mittelst Auflösungsmittel zu zerlegen, und mit den [illegible] Substanzen werde man mit Nutzen der [illegible] Analyse durch das Feuer unterwerfen können. In den [illegible] veröffentlichte er noch mehrere Abhandlungen, worin er diese Ideen weiter ausführte. Während früher die Untersuchung der organischen Stoffe nur in dem Versuche, eine Art Elementaranalyse der ganzen Pflanzen oder Thiere anzustellen, bestanden hatte, suchte man jetzt, die schon vor der Zerlegung in diesen Körpern fertig gebildeten Bestandtheile abzuscheiden.

Diese Art analytischer Untersuchung war für die Vegetabilien [illegible]

durch, die Beſtrebungen mehrerer Jatrochemiker vorbereitet worden; Paracelſus war bereits bemüht geweſen, aus den Pflanzen die arzneilich beſonders wirkſamen Beſtandtheile, oder die Quinteſſenz, auszuziehen, Tachenius hatte vielfach über die Gewinnung des weſentlichen Salzes aus Gewächſen gearbeitet. Dieſen Verſuchen, aus einer Pflanze einen Beſtandtheil darzuſtellen, folgten nun im Anfange des 18. Jahrhunderts andere, mit dem Zweck, eine Pflanze in alle ihre näheren Beſtandtheile zu zerlegen. Von den Chemikern des 18. Jahrhunderts wird namentlich Boerhave als derjenige genannt, welcher dazu anregte, nach der letzteren Art an der Zerlegung der Pflanzen zu arbeiten. Als nähere Beſtandtheile, die man in den Vegetabilien gefunden habe, werden von ihm in ſeinen Elementis Chemiae (1732) folgende Subſtanzen genannt: Spiritus Rector (das Aroma); oleum princeps hujus spiritus vera sedes; sal acidus; sal neuter; sal alcalinus fixus vel volatilis; oleum sali mistum saponis in modum; indeque ortus succus saponaceus; oleum tenacissime terrae inhaerens, neque inde temere separandum; terra denique sincera firma basis omnium; sunt haec, quae produxit de plantis, ostenditque, sana Chemia. Die Zahl der Pflanzenbeſtandtheile, welche man bei der Analyſe als nähere unterſchied, vergrößerte ſich bald; 1797 betrachteten Deyeux und Vauquelin als ſolche den Extractivſtoff, den Schleim oder das Gummi, den Zucker, das weſentliche Salz oder die Säure, das fette oder fixe Oel, das flüchtige oder weſentliche Oel, den Kampher, das Harz, den Balſam, das Gummiharz, das elaſtiſche Gummi oder Harz, das Stärkemehl, den Kleber, das Holz oder den fibröſen Beſtandtheil und den Gerbeſtoff. Wie die ſpäteren Entdeckungen die Zahl ſolcher Beſtandtheile noch größer werden ließen, iſt bekannt.

Zerlegung d
ſammengeſe
organiſchen
in ihre näl
Beſtandth

Wir haben indeß hier weniger die Anſichten über die näheren Beſtandtheile der Pflanzen, als diejenigen über die Elementarconſtitution der organiſchen Stoffe überhaupt zu unterſuchen. In letzterer Beziehung finden ſich ziemlich beſtimmte Begriffe bei den Begründern und Anhängern des phlogiſtiſchen Syſtems; um ſie kennen zu lernen, müſſen wir in das 17. Jahrhundert zurückgehen.

Anſichte
Phlogiſt
über die
mentarco
tution de
ganiſchen
per.

Becher, welcher die älteren Annahmen eines mercurialiſchen, eines ſchwefligen und eines ſalzigen Elements in ſeiner Lehre von drei Elementarerden, der mercurialiſchen, der brennbaren und der glasartigen, reproducirte,

estimmung der estandtheile der nischen Sub- zen. — Aeltere Ansichten.

zu verstehen, und nicht richtiger waren. Einfach in ihrem Fundamentalsatz und unzureichend in den Anwendungen war van Helmont's Lehre, alle organischen Substanzen bestehen aus Wasser, welches sich in alle andere Körper, die sich aus jenen Substanzen ziehen lassen, verwandeln könne (vergl. Theil I, Seite 120 und Theil II, Seite 273). Wenn er aber auch annahm, aus Wasser bilden sich alle organischen Körper, so scheint er doch auch geglaubt zu haben, in den schon gebildeten derartigen Körpern seien andere nähere Bestandtheile, vielleicht Wasser in umgeänderter Form, enthalten. Dem Vorurtheil seiner Vorgänger, daß die Bestandtheile durch die Einwirkung der Hitze isolirt werden, sich anschließend meinte er z. B., die Eichenkohle, welche bei dem Verbrennen ein Gas und Asche liefert, bestehe aus diesem Gas und aus Asche, und er suchte sogar das Verhältniß dieser näheren Bestandtheile quantitativ zu ermitteln (vergl. Theil III, Seite 280).

erlegung der sammenge- teren orga- schen Körper ihre näheren standtheile.

Die Unrichtigkeit der Ansicht, das Feuer zerlege jeden organischen Körper in seine Bestandtheile, wurde besonders durch Boyle, in dessen Chemista scepticus (1661), dargethan; er zeigte hauptsächlich, daß das Feuer auf diese Körper anders bei Luftzutritt, als bei abgeschlossener Luft wirkt, und daß auf diese Art sich verschiedenartige Producte erhalten lassen, welche auf den Namen des mercurialischen oder schwefligen Princips Anspruch machen könnten, und von denen keines diese Bezeichnung wirklich verdient.

Die Erkenntniß dieser Wahrheit drang allmälig durch. L. Lemery machte in den Abhandlungen der Pariser Akademie für 1719 darauf aufmerksam, daß die Wärme die organischen Körper mehr verändere, als zerlege, und aus heilsamen und aus giftigen Pflanzen ganz dieselben Substanzen hervorbringe; in den animalischen Stoffen sei Säure enthalten, aber die Zerlegung durch das Feuer zeige dieselbe nicht an. Er rieth, die organischen Körper mittelst Auflösungsmittel zu zerlegen, und erst diese gewonnenen gleichartigen Substanzen werde man mit Nutzen der chemischen Analyse (durch das Feuer) unterwerfen können. In den zwei folgenden Jahren veröffentlichte er noch mehrere Abhandlungen, worin er diese Ansicht weiter ausführte. Während früher die Untersuchung der organischen Stoffe nur in dem Versuche, eine Art Elementaranalyse der ganzen Pflanzen oder Thiere anzustellen, bestanden hatte, suchte man jetzt, die schon vor der Zerlegung in diesen Körpern fertig gebildeten Bestandtheile abzuscheiden.

Diese Art analytischer Untersuchung war für die Vegetabilien schon

durch die Beſtrebungen mehrerer Jatrochemiker vorbereitet worden; Paracelſus war bereits bemüht geweſen, aus den Pflanzen die arzneilich beſonders wirkſamen Beſtandtheile, oder die Quinteſſenz, auszuziehen, Tachenius hatte vielfach über die Gewinnung des weſentlichen Salzes aus Gewächſen gearbeitet. Dieſen Verſuchen, aus einer Pflanze einen Beſtandtheil darzuſtellen, folgten nun im Anfange des 18. Jahrhunderts andere, mit dem Zweck, eine Pflanze in alle ihre näheren Beſtandtheile zu zerlegen. Von den Chemikern des 18. Jahrhunderts wird namentlich Boerhave als derjenige genannt, welcher dazu anregte, nach der letzteren Art an der Zerlegung der Pflanzen zu arbeiten. Als nähere Beſtandtheile, die man in den Vegetabilien gefunden habe, werden von ihm in ſeinen Elementis Chemiae (1732) folgende Subſtanzen genannt: Spiritus Rector (das Aroma); oleum princeps hujus spiritus vera sedes; sal acidus; sal neuter; sal alcalinus fixus vel volatilis; oleum sali mistum saponis in modum; indeque ortus succus saponaceus; oleum tenacissime terrae inhaerens, neque inde temere separandum; terra denique sincera firma basis omnium; sunt haec, quae produxit de plantis, ostenditque, sana Chemia. Die Zahl der Pflanzenbeſtandtheile, welche man bei der Analyſe als nähere unterſchied, vergrößerte ſich bald; 1797 betrachteten Deyeux und Vauquelin als ſolche den Extractivſtoff, den Schleim oder das Gummi, den Zucker, das weſentliche Salz oder die Säure, das fette oder fixe Oel, das flüchtige oder weſentliche Oel, den Kampher, das Harz, den Balſam, das Gummiharz, das elaſtiſche Gummi oder Harz, das Stärkemehl, den Kleber, das Holz oder den fibröſen Beſtandtheil und den Gerbeſtoff. Wie die ſpäteren Entdeckungen die Zahl ſolcher Beſtandtheile noch größer werden ließen, iſt bekannt.

Zerlegung der zusammengeſetzten organiſchen K in ihre näh Beſtandthe

Wir haben indeß hier weniger die Anſichten über die näheren Beſtandtheile der Pflanzen, als diejenigen über die Elementarconſtitution der organiſchen Stoffe überhaupt zu unterſuchen. In letzterer Beziehung finden ſich ziemlich beſtimmte Begriffe bei den Begründern und Anhängern des phlogiſtiſchen Syſtems; um ſie kennen zu lernen, müſſen wir in das 17. Jahrhundert zurückgehen.

Anſichten Phlogiſti über die E mentarcon tution der ganiſchen per.

Becher, welcher die älteren Annahmen eines mercurialiſchen, eines ſchwefligen und eines ſalzigen Elements in ſeiner Lehre von drei Elementarerden, der mercurialiſchen, der brennbaren und der glasartigen, reproducirte,

chten der Phlo-
iker über die
entarconſtitu-
der organiſchen
Körper.

nahm dieſe letzteren nebſt dem elementaren Waſſer in den mineraliſchen wie in den organiſchen Subſtanzen an. In den erſteren ſeien dieſe Elemente auf eine ſehr einfache, in den letzteren auf verwickeltere Art zu verſchiedenartigen näheren Beſtandtheilen vereinigt, meint er in ſeiner Physica subterranea (1669). Auch Stahl iſt in dem Specimen Becherianum (1702) der Anſicht, die organiſchen Subſtanzen müſſen dieſelben Elemente haben wie die unorganiſchen, denn die Pflanzen ziehen ihre Nahrung aus der Erde, alſo aus den Mineralien, und die Thiere aus den Pflanzen; nur walte in der Miſchung der Subſtanzen, welche dem Pflanzen- und Thierreiche angehören, das wäſſerige Element und das Phlogiſton vor; daß die hierher gehörigen Subſtanzen materiam aqueo-phlogiston enthalten, ſei für ſie charakteriſtiſch. Die meiſten organiſchen Subſtanzen betrachtete Stahl als aus ſalzigen (ſauren) Theilchen, Phlogiſton und Waſſer beſtehend, oder die beiden erſteren könnten zu Oel vereinigt und ſo mit Waſſer verbunden ſein. Demgemäß galt in dem phlogiſtiſchen Syſtem der Weingeiſt als aus Oel und Waſſer, oder als aus Säure, Phlogiſton und Waſſer beſtehend; das Oel als aus Phlogiſton, Säure, Waſſer und vielleicht etwas Erde, oder nach Scheele als aus Phlogiſton, Kohlenſäure und Waſſer beſtehend u. ſ. f. Bei der ſpeciellen Geſchichte der einzelnen organiſchen Subſtanzen werden wir die Anſichten der Phlogiſtiker über die elementare Conſtitution derſelben noch genauer unterſuchen.

teckung der
ahren Ele-
ntarbeſtand-
le der orga-
ſchen Ver-
ndungen.

Dieſe Anſichten wurden durch Lavoiſier umgeſtürzt. Dieſer benutzte die ſchon vor längerer Zeit gemachten Wahrnehmungen, daß bei der Verbrennung organiſcher Subſtanzen Kohlenſäure und Waſſer entſtehen, und die von ihm oder zu ſeiner Zeit gemachten Entdeckungen, daß bei der Verbrennung der brennbare Körper ſich mit Sauerſtoff vereinigt, und daß Kohlenſäure aus Kohlenſtoff und Sauerſtoff, und Waſſer aus Waſſerſtoff und Sauerſtoff beſteht; er kam zu dem Schluſſe, daß die organiſchen Körper Kohlenſtoff und Waſſerſtoff als elementare Beſtandtheile enthalten.

Die Bildung der Kohlenſäure bei der Verbrennung der Kohlen kannte ſchon van Helmont gegen die Mitte des 17. Jahrhunderts und Black um die Mitte des 18. Jahrhunderts (vergl. Theil III, Seite 280 und 282). Prieſtley zeigte 1772, daß ſich dieſe Luftart auch bei der Verbrennung von Lichtkerzen, von Weingeiſt, Aether u. a. bildet.

Das Entſtehen von Waſſer bei der Verbrennung von Oel, Wachs

olz, möglichst rectificirtem Weingeist u. a. hatte van Helmont gleich- Entdeckung t
lls schon bemerkt; die bei der Verbrennung von Weingeist sich zeigende wahren Elemen
asserbildung, welche auch Glauber gekannt zu haben scheint, war später organischen V
rch Boyle in seinen Considerations and Experiments touching the bindungen
igin of qualities and forms (1664) bestätigt worden; C. J. Geoffroy
tte ihrer 1718 in den Pariser Memoiren und Stahl in seinen Expe-
nentis, observationibus et animadversionibus CCC (1731) erwähnt;
ncker hatte in seinem Conspectus Chemiae (1730) bereits angegeben,
an könne diese Bildung von Wasser besonders dann wahrnehmen, wenn
an den Weingeist in einer tubulirten Retorte verbrenne, so daß sich der
tstehende Dunst nach der Vorlage hinziehe; Boerhave hatte in seinen
ementis chemiae (1732) über diesen Gegenstand weitläufig gehandelt
rgl. Theil III, Seite 274). Scheele gab in seiner Abhandlung von
ft und Feuer (1777) an, die Oele liefern bei der Verbrennung Kohlen-
ure und Wasser, und er schloß, daß diese Substanzen nebst dem Phlogiston
e Elementarbestandtheile der Oele seien.

Nachdem Lavoisier von 1775 an nachgewiesen hatte, daß die Koh-
nsäure aus Kohle und Sauerstoff bestehe, und Cavendish's Entdeckung,
ß das Verbrennungsproduct des Wasserstoffs Wasser sei, dem Ersteren 1783
kannt geworden und von ihm bestätigt worden war, folgerte dieser noch
783, in seiner (1784 in den Schriften der Pariser Akademie für 1781
blicirten) Arbeit über die Zerlegung des Wassers, der Weingeist müsse
hlenstoff und Wasserstoff als Bestandtheile enthalten, da er bei der Ver-
nnung Kohlensäure und Wasser liefere. Zugleich gab er damals an,
Unzen (höchst rectificirten) Weingeistes geben bei der Verbrennung 18½
gen Wasser.

Von nun an beschäftigte sich Lavoisier eifrig mit der Zerlegung von Quantitat
anischen Substanzen. Diese ersten Versuche in der Elementaranalyse der Analyse d
anischen Verbindungen haben ein um so größeres Interesse, da sie in der organisch
chsten Zeit nach Lavoisier fast ganz vernachlässigt wurden; ich will hier Verbindun
es zusammenstellen, was mir aus den Abhandlungen dieses Gelehrten
: diesen Gegenstand Wichtigkeit zu haben scheint.

Lavoisier's Analysirmethode war fast immer folgende: Er bestimmte, Lavoisier
e viel Sauerstoff bei der Verbrennung einer bestimmten Quantität orga- Analysen (178
scher Substanz verbraucht wird, und außerdem, wie viel Kohlensäure sich 1789).

Lavoiſier's Syſtem (1784 bis 1789).

dabei bildet. Von der Annahme ausgehend, es entſtehe bei der Verbrennung nur Waſſer und Kohlenſäure, und das Gewicht der verbrannten Subſtanz und des verzehrten Sauerſtoffs zuſammengenommen müſſe dem Gewicht der gebildeten Kohlenſäure und des gebildeten Waſſers zuſammengenommen gleich ſein, ermittelte er, wie viel Waſſer ſich bildete, indem er das Gewicht der erzeugten Kohlenſäure von der Summe der Gewichte der verbrannten Subſtanz und des verzehrten Sauerſtoffs abzog. Aus den ſo gefundenen Quantitäten Waſſer und Kohlenſäure berechnete er dann den Gehalt der verbrannten Subſtanz an Waſſerſtoff und Kohlenſtoff.

Dies Verfahren ſchlug er zuerſt ein bei ſeiner (1784 in den Pariſer Memoiren für 1781 veröffentlichten) Unterſuchung über die Entſtehung der Kohlenſäure. Er ging hier von folgenden Annahmen aus, denen ich die jetzt für richtig gehaltenen Zahlen beiſetze *). Bei 28″ Barometerſtand und 10° R. wiege

1 Cubikzoll	Sauerſtoff	0,47317	Gran	(richtiger	0,5152)
1 »	Waſſerſtoff	0,03745	»	(»	0,0329)
1 »	Kohlenſäure	0,6950	»	(»	0,7063)

100 Theile Waſſer enthalten 13,1 (richtiger 11,1) Procente Waſſerſtoff.

Auf dieſe Annahmen geſtützt ſuchte nun Lavoiſier in der angeführten Abhandlung die Zuſammenſetzung der Kohlenſäure, die von vegetabiliſcher Kohle und von Wachs (welche Körper er als nur aus Kohlenſtoff und Waſſerſtoff zuſammengeſetzt betrachtete) zu ermitteln. In eine mit Queckſilber geſperrte und mit Sauerſtoff gefüllte Glocke wurde eine gewogene Kapſel mit Kohlen oder ein gewogenes Wachslicht gebracht, und dieſe Körper mittelſt etwas Zunder und Phosphor, die daran befeſtigt waren, durch ein heißes gekrümmtes Eiſen, mit welchem man durch das Queckſilber unter die Glocke fahren konnte, entzündet. Beſtimmt wurden bei jedem Verſuche die anfänglich angewandte Menge Sauerſtoff, die Quantität des verbrannten Körpers (durch Wägung der Kapſel mit Kohlen oder des Wachslichtes nach der Verbrennung), das Volum der Luft unter der Glocke nach der Verbrennung, die Quantität Kohlenſäure, die ſich gebildet hatte (durch die Volumsverringerung auf Zuſatz von kauſtiſchem Alkali) und die Quantität

*) Ein Pariſer Cubikzoll entſpricht 19,84 Cubikcentimetern. Das von Lavoiſier in dieſen Arbeiten gebrauchte Gewicht iſt das alte franzöſiſche Marcgewicht, in welchem 1 Pfund = 16 Unzen, 1 Unze = 8 Drachmen (gros), 1 Drachme = 72 Gran (grains) iſt; 18,83 grains ſind = 1 Gramm.

nveränderten gebliebenen Sauerstoffs. Hier die Einzelnheiten von zwei Versuchen, nebst Lavoisier's (in den Decimalstellen abgekürzter) Berechnung.

Lavoisier Analyse (1789).

Verbrennung von Kohle.

Ursprünglich angewandter Sauerstoff:	202,35	Cubikzoll
Volum der Luft nach der Verbrennung:	170.59	»
Volumverminderung der Luft durch kaust. Alk.:	96,66	»
Rückständiger Sauerstoff:	73.93	»
Verbrannte Kohle:	17,2	Gran.

Vor dem Versuche hatte man also:

Angewandten Sauerstoff:	202,35 Cubikzoll	=	95,75 Gran
Angewandte Kohle:			17.2 »
Summe der Gewichte vor dem Verbrennen			112,95 Gran.

Nach dem Versuche hatte man:

Rückständigen Sauerstoff:	73,93 Cubikzoll	=	34,76 Gran
Erzeugte Kohlensäure:	96,66 »	=	67,18 »
Also erzeugtes Wasser:			11.01 »
Summe der Gewichte nach dem Verbrennen			112,95 Gran.

Es bestehen 11,01 Gran Wasser aus
9,56 » Sauerstoff
und 1,45 » Wasserstoff.

In der angewandten Kohle sind also: 1,45 Gran Wasserstoff
15,75 » Kohlenstoff
17,2 Gran Kohle.

Es bestehen 67,18 Gran Kohlensäure aus
15,75 » Kohlenstoff
51,43 » Sauerstoff.
(Es ist nämlich 95,75 — 34,76 — 9,56 = 51,43)

Oder es bestehen 100 Kohle aus 91,6 Kohlenstoff
8,4 Wasserstoff.

100 Kohlensäure aus 23.5 Kohlenstoff (richtiger ist 27,3)
76,5 Sauerstoff (» » 72,7)

Verbrennung von Wachs.

Ursprünglich angewandter Sauerstoff:	194,797	Cubikzoll
Volum der Luft nach der Verbrennung:	150,300	»
Volumverminderung durch kaust. Alk.:	96,438	»
Rückständiger Sauerstoff:	53,512	»
Verbranntes Wachs:	21,75	Gran.

Lavoiſier's Syſtem (1784 bis 1789).

Es vereinigten ſich alſo 141,285 Cubikzoll Sauerſtoff = 66,85 Gran
Wachs = 21,75 »
Summe der Gewichte vor dem Verbrennen 88,60 Gran.

Es bildeten ſich 96,438 Cubikzoll Kohlenſäure = 67,08 Gran
mithin an Waſſer 21,52 »
Summe der Gewichte nach dem Verbrennen 88,60 Gran.

21,52 Gran Waſſer beſtehen aus 18,696 Sauerſtoff
2,824 Waſſerſtoff.

21,75 Gran Wachs enthalten alſo 2,824 Waſſerſtoff
18,926 Kohlenſtoff

und 18,926 Gran Kohlenſtoff müſſen ſich mit 66,85 — 18,696 = 48,154 Gran Sauerſtoff zu Kohlenſäure vereinigt haben.

Es beſtehen alſo 100 Wachs aus 87,035 Kohlenſtoff (richtiger iſt 81 Kohlenſ
und 12,965 Waſſerſtoff 14 Waſſerſ
5 Sauerſtoff

100 Kohlenſäure aus 28,22 Kohlenſtoff (richtiger iſt 27,3)
und 71,78 Sauerſtoff (» » 72,7).

Weitläufiger noch behandelte Lavoiſier dieſen Gegenſtand in einer Abhandlung über die Verbindung des Sauerſtoffs mit dem Weingeiſt, dem Oel und anderen brennbaren Körpern, welche in den (1787 publicirten) Schriften der Pariſer Akademie für 1784 enthalten iſt. Die Analyſen, welche er hier mittheilt, wurden auf die eben angegebene Weiſe angeſtellt; die Berechnung weicht etwas ab, indem Lavoiſier hier das Gewicht von 1 Cubikzoll Sauerſtoffgas = 0,5 Gran ſetzt (richtiger iſt 0,5152), und annimmt, im Waſſer ſeien 15 Procent (richtiger iſt 11,1) Waſſerſtoff und in der Kohlenſäure 28 (richtiger 27,3) Kohlenſtoff enthalten.

Die erſte Analyſe betrifft den Weingeiſt; zur Zerlegung dieſes Körpers eignete ſich, wie Lavoiſier auch richtig ſelbſt bemerkt, die angewandte Methode am wenigſten, weil Verdampfung der Subſtanz dabei nicht zu vermeiden iſt. Er glaubte, der Weingeiſt enthalte ungefähr 28,5 Procent Kohlenſtoff auf 8 Waſſerſtoff und 63,5 darin enthaltenes Waſſer. Obgleich nicht angegeben iſt, von welchem ſpecifiſchen Gewichte der angewandte Weingeiſt war, ſo ließe ſich doch mit Lavoiſier's Angabe vergleichen, wie viel Waſſerſtoff und wie viel ſeinen Elementen nach darin vorhandenes und fertig gebildetes Waſſer in 100 Theilen eines Weingeiſtes enthalten iſt, welcher 28,5 Procent Kohlenſtoff enthält. Da jedoch die Analyſe ungenau ſein mußte, abgeſehen von der irrthümlichen Berechnung wegen der zu ge-

sen Annahme des Wasserstoffgehaltes des gebildeten Wassers, so scheint mir eine solche Vergleichung unnöthig zu sein. Lavoisier Analysen (1781).

Anders ist es mit Lavoisier's Analysen des Baumöls und des Wachses; die unmittelbaren Resultate, welche er hier erlangte, sind ein glänzender Beweis seiner Geschicklichkeit im Experimentiren; ganz richtige Folgerungen aus ihnen zu ziehen, verhinderte ihn nur seine unrichtige Annahme über die Zusammensetzung des Wassers.

In zwei Versuchen über die Verbrennung des Wachses erhielt Lavoisier folgende Zahlen, denen ich hier seine Berechnung beifüge.

	I.	II.
Menge des verzehrten Sauerstoffs in Cubikzollen	133,10	141,29
in Granen	66,55	70,64
Menge der erzeugten Kohlensäure in Cubikzollen	90,046	96,48
in Granen	62,58	67,08
Gewicht des verbrannten Wachses in Granen	21,90	21,75
Also Gewicht des erzeugten Wassers	25,87	25,31
	$(66{,}55 + 21{,}90) - 62{,}58$	$(70{,}64 + 21{,}75) - 67{,}08$
Kohlenstoffgehalt der erzeugten Menge Kohlensäure	17,52	18 78
Wasserstoffgehalt der erzeugten Menge Wasser	3,88	3,80
	21,40	22,58

Die Summe der so berechneten Quantitäten Kohlenstoff und Wasserstoff stimmt nahe überein mit dem Gewicht des verbrannten Wachses; sie ist einmal größer, einmal kleiner. Lavoisier scheint hierdurch in der Idee bestärkt worden zu sein, das Wachs enthalte nur Kohlenstoff und Wasserstoff. Die größere Uebereinstimmung der Resultate in Betreff des Wasserstoffs scheint ihn verleitet zu haben, die Bestimmung dieses Elementes für sicherer zu halten, als die des Kohlenstoffs; er zog vor, den letzteren aus der Differenz zu ermitteln, und er nahm an, es bestehen

	21,90 Gran Wachs		21,75 Wachs
aus	3,88 Wasserstoff	aus	3,80 Wasserstoff
und	18,02 Kohlenstoff	und	17,95 Kohlenstoff

oder für 100 Theile sei die Zusammensetzung des Wachses

82.3 Kohlenstoff	82,5 Kohlenstoff
17,7 Wasserstoff	17,5 Wasserstoff.

Berechnet man Lavoisier's unmittelbare Data ganz nach seiner Art, aber mit Zugrundelegung der jetzt angenommenen Bestimmungen über

Lavoisier's Analysen (1784 bis 1786).

die Schwere der Gase (alle Messungen gehen, wie schon bemerkt, auf 10° R.) und die Zusammensetzung der Kohlensäure und des Wassers, so findet man Folgendes:

	I.	II.
Gewicht des verbrannten Wachses	21,90	21,75
Gewicht des verzehrten Sauerstoffs	68,57	72,79
Gewicht der erzeugten Kohlensäure	63,78	68,34
Gewicht des erzeugten Wassers	26,69	26,20
Kohlenstoffgehalt der erzeugten Kohlensäure	17,39	18,64
Wasserstoffgehalt des erzeugten Wassers	2,97	2,91
Das Deficit als Sauerstoff berechnet	1,54	0,20
Procentische Zusammensetzung des Wachses	79,4	85,7 Kohlenstoff
	13,6	13,4 Wasserstoff
	7,0	0,9 Sauerstoff

Nach den neueren Untersuchungen sind in dem Wachse etwa 81 Procente Kohlenstoff, 14 Wasserstoff und 5 Sauerstoff enthalten.

Folgende Zahlen erhielt Lavoisier bei der Verbrennung des Baumöls und bei seiner Berechnung dieser Resultate:

Menge des verzehrten Sauerstoffs:	124 Cubikzoll	=	62,00 Gran
Menge der erzeugten Kohlensäure	79,5 »	=	54,25 »
Menge des verbrannten Baumöls			19,25 »
Also Menge des erzeugten Wassers			27,00 »
Kohlenstoffgehalt der erzeugten Kohlensäure . . .			15,20 »
Wasserstoffgehalt des erzeugten Wassers . . .			4,05 »
			19,25 Gran.

Hier stimmt die Summe der nach Lavoisier's Berechnung gefundenen Quantitäten Kohlenstoff und Wasserstoff genau mit der angewandten Menge Baumöl überein. Lavoisier schloß aus dieser Analyse, das Baumöl enthalte 78,9 Procente Kohlenstoff auf 21,1 Procente Wasserstoff.

Berechnet man die von Lavoisier bei dem Versuch unmittelbar erhaltenen Resultate mit Zugrundelegung der jetzt angenommenen Bestimmungen, so findet man:

Gewicht des verzehrten Sauerstoffs	63,88	Gran
Gewicht des verbrannten Baumöls	19,25	»
Gewicht der erzeugten Kohlensäure	56,31	»
Also Gewicht des erzeugten Wassers . . .	26,78	»
Kohlenstoffgehalt der erzeugten Kohlensäure .	15,36	»
Wasserstoffgehalt des erzeugten Wassers . . .	2,97	»
Das Deficit, als Sauerstoff berechnet . . .	0,92	»
Die procentische Zusammensetzung des Baumöls	79,8	Kohlenstoff (77,2)
	15,4	Wasserstoff (13,4)
	4,8	Sauerstoff (9,4)

Die in Klammern beigefügten Zahlen sind die, welche Gay-Lussac und Thénard 1809 für die Zusammensetzung des Baumöls fanden. Lavoisier's Analysen (1784 1788).

Lavoisier's Analysen waren also in ihren unmittelbaren Ergebnissen so genau, daß man sie den Versuchen aller anderen während der folgenden 20 Jahre über denselben Gegenstand arbeitenden Chemiker mindestens an die Seite stellen kann. Die Berechnung dieser Ergebnisse gab ein approximativ richtiges Resultat nur für den Kohlenstoffgehalt der untersuchten Substanz, ein ganz irriges gab sie für den Wasserstoffgehalt, der nach dem irrthümlich viel zu groß angenommenen Wasserstoffgehalt des Wassers zu hoch ausfallen mußte. Lavoisier fand also nach seiner Berechnungsweise zu viel Wasserstoff, und in Folge dessen zu wenig Sauerstoff; daß der letztere in dem Wachse und dem Baumöl enthalten sei, entging ihm sogar gänzlich.

Im Allgemeinen jedoch betrachtete Lavoisier die vegetabilischen Substanzen als aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt, und die Erkenntniß dieser Zusammensetzung befähigte ihn, in den (1788 publicirten) Memoiren der Pariser Akademie für 1786 die Entstehung der Producte bei der trocknen Destillation organischer Körper zu erklären. Die Abhandlung handelt der Ueberschrift nach von der Zerlegung des Wassers durch vegetabilische und animalische Substanzen. Lavoisier verfolgt hier dasselbe Ziel, welches sich Boyle, über hundert Jahre früher, vorgesetzt hatte: zu beweisen, daß die Körper, welche bei der trocknen Destillation der organischen Verbindungen auftreten, nicht als nähere Bestandtheile schon gebildet in diesen Verbindungen vorhanden seien. Ein organischer Körper, welcher eine dreifache Verbindung aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff sei und noch etwas schon gebildetes Wasser enthalte, gebe bei dem Erhitzen Kohlensäure und brennbares Gas, indem das Wasser zerlegt werde, indem überhaupt bei der Erhitzung aller vorhandene Sauerstoff sich mit Kohlenstoff zu Kohlensäure vereinige, und der so frei werdende Wasserstoff, noch etwas Kohle aufnehmend, als Gas entweiche. Oel entstehe, indem sich Wasserstoff mit mehr Kohlenstoff verbinde. So entwickelte Lavoisier den später stets anerkannten Satz, daß die bei der trocknen Destillation organischer Verbindungen sich bildenden Producte nicht die näheren Bestandtheile von jenen sind, sondern nur aus denselben, aber in verschiedenen Proportionen zu verschiedenen Körpern vereinigten, Elementen wie jene bestehen.

In welcher Weise Lavoisier solche Substanzen analysirte, die weniger brennbar als die oben genannten sind, weiß ich nicht. Doch muß er es

Lavoiſier's Syſtem (1784 bis 1789).

verſucht haben, denn in ſeinem Traité elementaire de chimie (1789) giebt er die Reſultate von einer Analyſe des Zuckers. Dieſe ſind in jeder Beziehung irrig, wie eine Vergleichung mit den beigeſetzten richtigen Zahlen zeigt. 100 Zucker ſollen nach Lavoiſier beſtehen aus

28 Kohlenſtoff (42,1)
8 Waſſerſtoff (6,4)
64 Sauerſtoff (51,5)

In dieſer Schrift nennt er auch bereits den Stickſtoff als einen elementaren Beſtandtheil der animaliſchen Subſtanzen, ebenſo den Phosphor.

Lavoiſier war nicht allein der Begründer der Elementaranalyſe der organiſchen Verbindungen, er entdeckte nicht allein eine Analyſirmethode, welche im Weſentlichen noch lange nach ihm befolgt wurde, ſondern ſein Scharfſinn ließ ihn bereits Vieles beachten und verſuchen, deſſen Ausführung in neuerer Zeit die Elementaranalyſe ſicherer und leichter gemacht hat. Er bereits erkannte, von welcher Wichtigkeit es ſei, die Menge des bei der Analyſe ſich bildenden Waſſers direct zu beſtimmen; er bereits erhitzte verbrennliche Materien mit Metalloxyden, um aus der Quantität der gebildeten Kohlenſäure den Kohlenſtoffgehalt der erſteren zu ermitteln. Bei der Berichterſtattung über die verſchiedenen Analyſirmethoden, wo dieſe Verbeſſerungen in Anwendung kamen, werde ich genauer angeben, wie ſchon Lavoiſier auf ſie hingewieſen hatte.

Nach Lavoiſier's Tode war unter den ihn überlebenden Chemikern keiner, welcher ſich ſo wie jener mit dieſem Gegenſtande beſchäftigt hätte. In Deutſchland war zu jener Zeit das Lavoiſier'ſche Syſtem überhaupt noch lebhaft beſtritten. Viele Chemiker hielten hier die auf genaue Verſuche geſtützten Anſichten dieſes Gelehrten über die Elementarbeſtandtheile der organiſchen Verbindungen für unwahrſcheinlicher, als die unbeſtimmte Behauptung Weſtrumb's (1789), die Reſultate der völligen Zerlegung der vegetabiliſchen Säuren ſeien Phosphorſäure und Luftſäure (Kohlenſäure). Die wenigen Anhänger Lavoiſier's in Deutſchland waren beſchäftigt mit der Vertheidigung des ganzen Syſtems, und fanden nicht Zeit, an der Ausbildung eines unentwickelten einzelnen Theiles deſſelben zu arbeiten. — Auch in Frankreich bekümmerte man ſich wenig mehr um die Elementaranalyſe; man führte die von Lavoiſier gewonnenen Reſultate an, ohne ſich viel um ihre Berichtigung oder um ihre Vervielfältigung zu bemühen. Fourcroy gab in ſeinem Système des connaissances chimiques (1802) an,

nach Verſuchen von ihm und Vauquelin beſtehen 100 Gummi aus 23,08 Kohlenſtoff, 11,54 Waſſerſtoff und 65,38 Sauerſtoff; 100 Kleeſäure aus 13 Kohlenſtoff, 10 Waſſerſtoff und 77 Sauerſtoff. Beide Analyſen ſind ganz unrichtig; die Genauigkeit der letzteren bezweifelte ſchon Berthollet in ſeiner Statique chimique (1803), welcher hier auch meinte, in dem Zucker ſei mehr Kohlenſtoff enthalten, als Lavoiſier angegeben habe; wohl gegen 33 Procent, welche Zahl er aber auch nicht für ſicher hielt.

Um das Jahr 1806 fingen erſt wieder einige Chemiker an, ſich mit der Elementaranalyſe organiſcher Verbindungen zu beſchäftigen. Das Verfahren, was ſie einſchlugen, beſtand im Allgemeinen darin, die Subſtanzen in Dampfgeſtalt mit Sauerſtoffgas zu miſchen und das Gemenge wie eine Gasmiſchung zu analyſiren, oder darin, die Subſtanzen durch ein glühendes Rohr zu leiten, in Kohle und permanente Gaſe zu verwandeln und dieſe zu analyſiren. Th. v. Sauſſure legte 1807 der Pariſer Akademie ſeine Verſuche über die Zerlegung des Alkohols und des Aethers vor. Zur Zerlegung des Alkohols wandte er drei Methoden an: 1) Die von Lavoiſier ſchon verſuchte, Weingeiſt in Sauerſtoff in einer Lampe zu verbrennen. 2) Eine beſtimmte Quantität Sauerſtoffgas, welcher eine bekannte Menge Weingeiſtdampf beigemengt war, mit einem bekannten Volum Waſſerſtoff detoniren zu laſſen; er beſtimmte, wie viel Kohlenſäure ſich bildet, und wie viel Sauerſtoff zur Verbrennung der vorhandenen Menge Alkohol nöthig iſt (das letztere durch Subtraction des zur Verbrennung des zugeſetzten Waſſerſtoffs nöthigen Sauerſtoffs von der ganzen Menge Sauerſtoff, die bei der Detonation ſich zu Kohlenſäure und Waſſer verband). 3) Indem er Alkohol durch ein glühendes Porzellanrohr ſtreichen ließ, wo ſich Waſſer, ein brennbares Gas, Kohlenſtoff und ſehr wenig Oel bildeten, deren Quantitäten beſtimmt wurden. Der Kohlenſtoff des gebildeten Oeles wurde durch Schätzung beſtimmt, das brennbare Gas nach gewöhnlicher Weiſe analyſirt. — Die nach 1) erhaltenen Reſultate erklärte Sauſſure ſelbſt für ungenau; die nach 3) erhaltenen hielt er für die richtigſten; er glaubte noch, daß in dem Alkohol auch Stickſtoff enthalten ſei, und behauptete auch, es ſeien darin unorganiſche Körper (Kalk und Kali) vorhanden. — Den Aether analyſirte er nur nach den zwei letzteren Methoden, hielt aber die auf Zerlegung des Aethers in einer glühenden Röhre beruhende hier für ungenau, weil ſich vieles Oel von unbekannter Zuſammenſetzung bilde. — Seine Reſultate waren, verglichen mit den (in Klammern eingeſchloſſenen) richtigen Zahlen:

Th. v. Sauſſure's Anal. (1807).

in dem Apparat einige Kugeln der Miſchung aus chlorſaurem Kali und Gay-Luſſ
organiſcher Subſtanz verbrannt worden waren, um die atmoſphäriſche Luft und Thén
aus der Verbrennungsröhre zu entfernen, wurde eine gewogene Menge der Miſchung verbrannt, und das hier ſich entwickelnde Gas aufgefangen. Von der Miſchung war bekannt, wie viel chlorſaures Kali und wie viel organiſche Subſtanz darin enthalten waren, alſo auch, wie viel Sauerſtoffgas das erſtere für ſich bei der Zerſetzung hätte geben müſſen; es wurde beſtimmt, wie viel Sauerſtoffgas in dem erhaltenen Gas enthalten war, und ſo ermittelt, wie viel Sauerſtoff ſich bei der Verbrennung mit der organiſchen Subſtanz verbunden hatte; es wurde unterſucht, wie viel Kohlenſäure in dem erhaltenen Gas enthalten war, und das Gewicht derſelben von der Summe der Gewichte des verzehrten Sauerſtoffs und der angewandten organiſchen Subſtanz abgezogen, gab an, wie viel Waſſer ſich gebildet hatte. Daraus, wie viel Waſſer und wie viel Kohlenſäure eine gewiſſe Menge der organiſchen Subſtanz bei der Verbrennung gab, ließ ſich ihr Waſſerſtoff- und Kohlenſtoffgehalt berechnen. War die Subſtanz ſtickſtoffhaltig, ſo wurde ſie mit möglichſt wenig chlorſaurem Kali verbrannt, um die Oxydation des Stickſtoffs zu vermeiden, und es wurde geſucht, wie viel Stickſtoff in dem ſich entwickelnden Gas enthalten war.

Die Reſultate, welche Gay-Luſſac und Thénard auf dieſe Weiſe erhalten hatten, legten ſie im Anfang des Jahres 1810 der Pariſer Akademie vor. Sie hatten 15 ſtickſtofffreie Körper (Rohrzucker, arabiſches Gummi, Stärkemehl, Milchzucker, Eichenholz, Buchenholz, Terpenthinharz, Copal, Wachs, Baumöl, Schleimſäure, Kleeſäure, Weinſteinſäure, Citronenſäure und Eſſigſäure; die Säuren in ihrer Verbindung mit Kalk oder Baryt) und 4 ſtickſtoffhaltige Körper (Fibrin, Albumin, Caſein und Gelatine) unterſucht. Viele von dieſen Analyſen ſind ſehr genau; einige wurden mit Subſtanzen angeſtellt, welche noch Waſſer enthielten (ſo die der Kleeſäure mit kleeſaurem Kalk, der bei 100° getrocknet noch 1 Atom Waſſer enthielt).

Einen weiteren bedeutenden Fortſchritt machte die Elementaranalyſe Berzeli
organiſcher Verbindungen durch Berzelius' Arbeiten. Während man bisher immer auf den Waſſerſtoffgehalt der zu unterſuchenden Subſtanz aus dem Gewichte des nur indirect beſtimmten, bei dem Verbrennen ſich bildenden Waſſers geſchloſſen, und die erzeugte Kohlenſäure immer nur dem Volum nach beſtimmt und dann auf Gewicht reducirt hatte, zeigte Berzelius (1814), wie man beide Verbrennungsproducte, das Waſſer und die Kohlen-

Berzelius' Analyſen (1814).

ſäure, direct dem Gewichte nach beſtimmen könne. Schon Lavoiſier hatte in ſeiner Abhandlung über die Verbindung des Sauerſtoffs mit Weingeiſt, Oel und anderen Körpern (1787) darauf aufmerkſam gemacht, von welchem Vortheil es ſein müſſe, wenn man das bei der Verbrennung entſtehende Waſſer geradezu wägen könne, ſtatt es durch den Verluſt zu beſtimmen, aber bis zu Berzelius hatte kein Chemiker jenes ausgeführt. Berzelius' Analyſirmethode beſtand damals darin, die zu analyſirende Subſtanz mit einer Miſchung aus chlorſaurem Kali und Chlornatrium innig zu mengen, das Gemenge in einer Glasröhre zu erhitzen, das entſtehende Waſſer für ſich und in einer mit Chlorcalcium gefüllten Röhre aufzufangen, das ſich entwickelnde Gas unter einer mit Queckſilber gefüllten Glocke zu ſammeln, und ein gewogenes, mit Kali gefülltes Gefäß hineinzubringen, um die Kohlenſäure zu binden und wägen zu können. Die Gewichtszunahme dieſes Gefäßes und der zur Auffammlung des Waſſers beſtimmten Apparate ließen ihn erkennen, wie viel Kohlenſäure und wie viel Waſſer ſich bei der Verbrennung gebildet hatten, oder wie viel Kohlenſtoff und wie viel Waſſerſtoff in der analyſirten Subſtanz enthalten waren. Auf dieſe Weiſe analyſirte er damals 14 ſtickſtofffreie Subſtanzen (Citronenſäure, Weinſteinſäure, Kleeſäure, Bernſteinſäure, Eſſigſäure, Gallusſäure, Schleimſäure, Benzoëſäure, Ameiſenſäure, Tannin, Rohrzucker, Milchzucker, arabiſches Gummi, Stärkemehl).

L. v. Sauſſure's Analyſen (1814).

Gay-Luſſac's und Thénard's Methode ſowohl, als die durch Berzelius befolgte, eignete ſich nicht zur Analyſe von flüchtigen Körpern; für dieſe wandte man immer noch die früher verſuchten an. Th. von Sauſſure legte der Pariſer Akademie 1814 neue Verſuche über die Zuſammenſetzung des Alkohols und des Aethers vor; den erſteren hatte er jetzt nur durch Zerſetzung in glühenden Röhren und Unterſuchung der Zuſammenſetzung der Zerſetzungsproducte analyſirt, den Aether durch Detonation von Aetherdampf mit Sauerſtoffgas. Er fand ſo die Zuſammenſetzung von

	Alkohol.		Aether.	
Kohlenſtoff	52,0	(52,2)	68,0	(64,9)
Waſſerſtoff	13,7	(13,0)	14,4	(13,5)
Sauerſtoff	34,3	(34,8)	17,6	(21,6)

welche Zahlen den beigeſetzten richtigen ſchon ſehr nahe kommen.

Auch Gay-Luſſac zerlegte 1815 die Blauſäure, indem er den Dampf derſelben mit Sauerſtoff detoniren ließ. Doch gebrauchte er auch ſchon zur

Analyse jener Säure das Kupferoxyd; mit der Anwendung dieses Körpers an die Stelle des chlorsauren Kali's war ein weiterer Schritt gethan, die Elementaranalyse ihrer Vervollkommnung entgegenzuführen.

Anwendung Kupferoxyds Elementaranal

Schon Lavoisier hatte organische Substanzen mit solchen Metalloxyden, die ihren Sauerstoff bei erhöhter Temperatur leicht an verbrennliche Körper abgeben, erhitzt, um die Zusammensetzung jener Substanzen zu ermitteln. In seiner Abhandlung über die Entstehung der Kohlensäure (1784) beschrieb er, wie er Kohlenpulver mit Queckſilberoxyd oder mit Mennige gemischt erhitzte, und aus der Quantität der erzeugten Kohlensäure und der verbrannten Kohle oder des verzehrten Sauerstoffs die Zusammensetzung der Kohlensäure bestimmte. Bei der Verbrennung mit Mennige bestimmte er das Gewicht derselben und das der zugesetzten Kohle, das Gewicht des bei der Verbrennung reducirten Bleies und das der unverbrannt gebliebenen Kohle, und die Menge der sich entwickelnden Kohlensäure; er konnte so darauf schließen, wie viel Wasser sich gebildet habe, und er gab auch an, wie viel Kohlenstoff und wie viel Wasserstoff die analysirte Kohle enthalte. Lavoisier hatte so die noch jetzt hauptsächlich befolgte Methode, organische Substanzen zu analysiren, angebahnt, aber weder er, noch die zunächst nach ihm sich mit diesem Gegenstande beschäftigenden Chemiker gingen auf diesem Wege weiter fort. Gay-Lussac und Thénard sagten 1810 bei der Darlegung ihres analytischen Verfahrens, daß die vollständige Verbrennung organischer Substanzen auf zwei Arten zu erreichen sei, durch Erhitzen mit Metalloxyden, die ihren Sauerstoff leicht abgeben, oder mit chlorsaurem Kali; durch wenige Versuche seien sie überzeugt worden, daß das letztere Hülfsmittel das vorzüglichere sei. Berzelius hatte 1811 versucht, die Salze organischer Säuren durch Erhitzen mit braunem Bleioxyd zu zerlegen, und die Zersetzungsproducte durch Chlorcalcium und durch Kalkwasser aufzufangen; die Resultate einiger solcher Analysen publicirte er 1812, nachher zog er den Gebrauch des chlorsauren Kali's dem des Bleisuperoxyds vor.

Bald jedoch fand man das Kupferoxyd noch anwendbarer, zunächst für stickstoffhaltige Substanzen. Gay-Lussac wandte es 1815 an, um die Blausäure und das Cyan zu analysiren. Die Blausäure zerlegte er, indem er den Dampf derselben über glühendes Kupferoxyd leitete und für das entstehende Gas das Verhältniß des Stickstoffs zur Kohlensäure ermittelte. Noch mehr näherte sich dem heutigen Verfahren seine Analyse des Cyans; in eine Glasröhre gab er Cyanqueckſilber, darauf Kupferoxyd, darauf metal-

wendung des pferoxyds zur mentaranalyſe.

liſches Kupfer, um eine etwa gebildete Oxydationsſtufe des Stickſtoffs wieder zu zerſetzen; er erhitzte erſt das Kupfer und das Kupferoxyd, dann das Cyanqueckſilber; für das ſich entwickelnde Gas beſtimmte er das Verhältniß des Kohlenſäure- zum Stickſtoffgehalt. Auf ähnliche Weiſe ſuchte er noch 1815 das Verhältniß des Kohlenſtoffs zum Stickſtoff in der Harnſäure zu ermitteln; er gab damals auch an, wenigſtens ſchon zwei Jahre früher Chevreul mit dem Gebrauche des Kupferoxyds zur Zerlegung vegetabiliſcher und animaliſcher Subſtanzen bekannt gemacht zu haben.

Von 1815 an wurde das Kupferoxyd als das gewöhnliche Mittel zur Analyſe der organiſchen Verbindungen angewandt; ſeine Vorzüglichkeit zur Zerlegung auch ſolcher Subſtanzen, die keinen Stickſtoff enthalten, zeigte hauptſächlich Döbereiner. Die Zerlegung durch Erhitzen mit Kupferoxyd ließ Sauſſure's Verſuch, auch die ſchwer verbrennlichen Körper durch Erhitzen in reinem Sauerſtoffgas zu analyſiren, nicht in allgemeineren Gebrauch kommen. Wir können hier nicht auf eine Beſchreibung der verſchiedenen Apparate und Verfahrungsweiſen zur Anwendung des Kupferoxyds eingehen, welche von jener Zeit bis dahin, wo Liebig der organiſchen Analyſe den möglichſten Grad von Einfachheit und Sicherheit gab (vergl. Seite 430 f. des I. Theils), vorgeſchlagen und verſucht wurden. Hier ſollte nur gezeigt werden, wie die organiſche Analyſe begründet wurde, und welcher Art die erſten Beſtrebungen waren, die den ſpäteren Analyſirmethoden als Vorarbeiten dienten.

Benutzung der chiometriſchen ſetze zur Con- der Elementar- analyſe.

Einen wichtigen Anhaltspunkt für die organiſche Analyſe gab die Beweisführung, daß auch die organiſchen Verbindungen den ſtöchiometriſchen Geſetzen unterworfen ſind. Die Anwendung der Stöchiometrie auf die organiſche Chemie verdanken wir Berzelius. Zwar hatte ſchon Richter (vergl. Theil II, Seite 359—366) bewieſen, daß die organiſchen Säuren bei der Bildung von neutralen Salzen dieſelben Geſetze befolgen, wie die unorganiſchen, und auch für mehrere der erſteren das Aequivalentgewicht zu beſtimmen geſucht, und auch Dalton hatte ſchon in ſeinem New System of Chemical Philosophy (1808) angenommen, die organiſchen Verbindungen ſeien nach einfachen Multiplen der Atomgewichte der Beſtandtheile zuſammengeſetzt, aber von keiner einzigen ſolchen Verbindung war die atomiſtiſche Zuſammenſetzung genau bekannt. Berzelius zeigte von 1812 an, daß die organiſchen Verbindungen wirklich nach ſtöchiometriſchen Geſetzen

zusammengesetzt sind, daß in den neutralen Salzen der organischen Säuren der Sauerstoffgehalt der Säure ein einfaches Multiplum von dem Sauerstoffgehalt der Basis ist u. s. f. Er zuerst zeigte die Wichtigkeit der Bestimmung des Atomgewichtes jeder organischen Verbindung; er zuerst ermittelte die atomistische Zusammensetzung von vielen derselben.

Anwendung stöchiometrischer Gesetze zur Controle der Elementaranalyse

Bald darauf wurde auch das specifische Gewicht des Dampfes als Controle für die Analyse organischer Verbindungen in Anwendung gebracht. So bestätigte Gay-Lussac 1815 seine Zerlegung der Blausäure und des Cyans dadurch, daß er zeigte, die durch den Versuch erhaltene Dampfdichtigkeit stimme mit der aus dem specifischen Gewichte der Elemente und den Gesetzen für die Verbindungsverhältnisse der Gase berechneten überein. Th. von Saussure hatte 1814 geglaubt, von seinen Analysen des Alkohols und des Aethers (vergl. Seite 260) sei die letztere die richtigere, die erstere könne sich auf Alkohol beziehen, der noch Wasser enthalte. Gay-Lussac zeigte 1815, daß gerade die Analyse für Alkohol sehr genau sei, weil sie auf Volum berechnet nachweise, daß gleiche Volume ölbildendes Gas und Wasserdampf vereinigt seien, und weil die Summe der specifischen Gewichte dieser Bestandtheile genau das specifische Gewicht des Alkoholdampfes gebe; gestützt auf seine Bestimmung des specifischen Gewichtes des Aetherdampfes zeigte er, daß 1 Volum desselben 2 Volume ölbildendes Gas und 1 Volum Wasserdampf enthalte, und er berichtigte so Saussure's Analyse.

Ansicht die rationa Constitu der organ Verbindu

Vor der Begründung der phlogistischen Theorie durch Stahl machte man keinen Unterschied zwischen den entfernteren und den näheren Bestandtheilen der einfacheren organischen Verbindungen. Was man durch chemische Agentien, namentlich durch die Wärme, aus ihnen erhalten konnte, hielt man für ihre constituirenden und zugleich auch für ihre letzten Bestandtheile. Wir sahen oben, wie während des 17. Jahrhunderts als solche Bestandtheile der organischen Körper ein wässeriges, ein geistiges, ein öliges, ein salziges und ein erdiges Element angenommen wurden. Diese Elemente, deren Annahme zunächst einen Ausdruck für die Producte der trocknen Destillation abgeben sollte, glaubte man aber auch durch andere chemische Mittel aus organischen Substanzen darstellen zu können; so glaubte Willis in seiner Pharmaceutice rationalis (1675), das in dem Weingeist enthaltene

Ueber die Conſtitution der organiſchen Verbindungen.

ölige Element könne man von dem damit verbundenen geiſtigen durch die Einwirkung der Schwefelſäure trennen (vergl. unten die Geſchichte des Aethers).

Mit der Anerkennung der Lehre Stahl's, daß die organiſchen Verbindungen als letzte Beſtandtheile das ſalzige (ſaure), das wäſſerige und das brennbare Element enthalten, zeigte ſich zugleich auch eine Spaltung in den Anſichten der Chemiker, welche ſich lange erhielt. Einige behaupteten, jene Elemente ſeien, unter ſich zu näheren Beſtandtheilen vereinigt, in den organiſchen Verbindungen enthalten; Andere leugneten die Exiſtenz von ſolchen näheren Beſtandtheilen. Namentlich in Beziehung auf den Weingeiſt (der überhaupt den Anhaltspunkt zur Aufſtellung von Anſichten über die Conſtitution organiſcher Verbindungen vorzugsweiſe abgab) wurden dieſe entgegengeſetzten Behauptungen ſchon um 1730 geltend zu machen geſucht (vergl. unten die Anſichten über die Conſtitution des Weingeiſtes und die Entſtehung des Aethers). Stahl ſchien ſich der erſteren Meinung anzuſchließen, inſofern er z. B. als nähere Beſtandtheile des Weingeiſtes ein ſubtiles Oel, alſo einen zuſammengeſetzten Körper, nebſt Säure und Waſſer annahm. Ebenſo meinte Fr Hoffmann, der Weingeiſt beſtehe aus Oel und Waſſer, und die Entziehung des letzteren durch Schwefelſäure laſſe das erſtere als Aether frei werden. In ähnlicher Weiſe glaubte er von den Harzen, Säure und ätheriſches Oel, alſo ein zuſammengeſetzter Körper, ſeien ihre näheren Beſtandtheile, weil ätheriſche Oele durch die Einwirkung von Säuren in harzartige Subſtanzen übergeführt werden. Juncker dagegen nannte damals nur Säure, Phlogiſton und Waſſer als die Beſtandtheile des Weingeiſtes, ohne anzunehmen, zwei von dieſen Elementen ſeien unter ſich zu einer Subſtanz verbunden, die als näherer Beſtandtheil in dem Weingeiſt enthalten ſei. Von den letzten Anhängern der phlogiſtiſchen Theorie gaben mehrere dieſer Betrachtungsweiſe den Vorzug, und nahmen alſo an, in den einfacheren organiſchen Verbindungen ſeien keine näheren Beſtandtheile als die letzten Elemente enthalten. Andere erklärten ſich für die entgegengeſetzte Anſicht, indem ſie z. B. diejenigen Körper, welche durch Salpeterſäure in eine beſondere Säure verwandelt werden, als aus dieſer Säure und Phlogiſton zuſammengeſetzt betrachteten, und glaubten, die Salpeterſäure wirke in der Art ein, daß ſie das Phlogiſton anziehe und die damit verbundene Säure in Freiheit ſetze (vergl. Kleeſäure, Schleimſäure u. a.); Bergman hielt, an Fr. Hoffmann's Anſicht über die Harze erinnernd, die Bernſtein-

ſäure und einen öhartigen (verbrennlichen) Körper für die näheren Beſtand- Anſichten üb
heile des Bernſteins. rationelle Con
tion der org
ſchen Verbindu

Was eigentlich Lavoiſier's Anſicht über die rationelle Conſtitution er vegetabiliſchen Verbindungen war, deren entfernteſte Beſtandtheile er uerſt richtig ermittelte, iſt mir nicht ganz klar. In ſeinem Traité élémentaire de chimie (1789) ſagt er von den vegetabiliſchen Säuren, daß ür ſie bei der gewöhnlichen Temperatur die Affinität aller drei Elemente, ie ſie enthalten, im Gleichgewichte ſei; es ſei in ihnen weder Waſſer, noch ohlenſäure, noch Oel (Kohlenwaſſerſtoff) enthalten; wenn man ſie aber twas über 80° R. erhitze, ſo vereinigen ſich Sauerſtoff und Waſſerſtoff, um Waſſer zu bilden. Hiernach würde Lavoiſier in den vegetabiliſchen Säuren keine näheren Beſtandtheile annehmen, und nicht einmal das Waſſer, welches einige von ihnen bei dem Trocknen verlieren, als präexiſtirend betrachten. Wenn Lavoiſier hier für die organiſchen Säuren rationelle Benennungen vorſchlug, die er dann für anwendbar hielt, wenn die uantitative Zuſammenſetzung dieſer Körper genauer ermittelt ſein würde, enn er Benennungen vorſchlug, wie acide hydro-carboneux, acide ydro-carbonique, acide hydro-carbonique oxygéné, acide carbone-ydreux, acide carbone-hydrique und acide carbone-hydrique oxygéné, — ſo ſollten dieſe Benennungen nur die quantitative Zuſammenſetzung der Säuren im Vergleich zu der des Waſſers und der Kohlenſäure ausdrücken, nicht aber hypothetiſche nähere Beſtandtheile andeuten. Wo er von der Zerlegung der organiſchen Subſtanzen durch das Feuer ſpricht, ſagt er noch einmal ganz beſtimmt, in den vegetabiliſchen Verbindungen ſei der Waſſerſtoff weder mit Kohlenſtoff noch mit Sauerſtoff verbunden, noch umgekehrt, ſondern die drei Elemente bilden eine ternäre Verbindung. — Andererſeits egte Lavoiſier ſo viel Gewicht auf den Sauerſtoffgehalt der Körper, daß r ſich nicht enthalten konnte, manchmal die vegetabiliſchen Verbindungen us einem anderen Geſichtspunkte zu betrachten, den Sauerſtoff einerſeits ls mit einem Kohlenwaſſerſtoff andererſeits verbunden hinzuſtellen, die vegetabiliſchen Säuren ſo den unorganiſchen zu vergleichen und die erſteren als ie Sauerſtoffverbindungen eines zuſammengeſetzten Radicals, als binäre Verbindungen, anzuſehen. So glaubten damals mehrere Chemiker, einen Unterſchied zwiſchen eſſigter Säure und Eſſigſäure (acide aceteux und acide cetique: vergl. unten bei der ſpeciellen Geſchichte dieſer Säure) machen zu müſſen, und in Beziehung hierauf meint Lavoiſier in ſeinem Traité, daß,

Ansichten über die relative Conſtitution der organiſchen Verbindungen.

wenn dieſe Unterſcheidung Grund habe, die Eſſigſäure eine Verbindung von Sauerſtoff im Maximum, die eſſichte Säure eine Verbindung von weniger Sauerſtoff mit der hydro-carboniſirten Baſis ſei, welche beiden Säuren zu Grunde liege. Er ſpricht häufig von der Baſis der organiſchen Säuren, er hebt hervor, daß die Baſen der animaliſchen Säuren zuſammengeſetzter ſeien, als die der vegetabiliſchen, ſofern faſt alle erſteren Stickſtoff, Phosphor, Kohlen- und Waſſerſtoff zur Baſis haben. Hier werden offenbar die organiſchen Säuren mit den unorganiſchen in Parallele geſtellt, auch die erſtern werden als binäre Verbindungen betrachtet, als Sauerſtoffverbindungen zuſammengeſetzter Körper. — In den Abhandlungen über die Reform der chemiſchen Nomenclatur (1787), an welchen Guyton de Morveau, Lavoiſier, Fourcroy und Berthollet gemeinſamen Theil haben, ſind die organiſchen Säuren beſtimmt als binäre Verbindungen behandelt; der Sauerſtoff wird als der eine nähere Beſtandtheil, die anderen Elemente als zuſammen den anderen näheren Beſtandtheil (das Radical der Säure, wie man ſchon damals ſich ausdrückte) bildend betrachtet. Es wurde ſelbſt angenommen, ein Radical könne ſich in verſchiedenen Verhältniſſen mit Sauerſtoff verbinden; man nannte das Radical der Weinſteinſäure radical tartarique, mit dem Bemerken, die Weinſteinſäure ſei eine Verbindung von nur wenig Sauerſtoff mit dieſem Radical, ſie ſei nicht acide tartarique, ſondern acide tartareux. Jene Chemiker publicirten damals ein Synonymenlexikon für die älteren und neueren Benennungen, welches Fourcroy durch eine Abhandlung einleitete; hier wird geſagt, man habe für die vegetabiliſchen Säuren den Sauerſtoff von den anderen Elementen in Gedanken zu trennen, und ſich die letzteren als zu Verbindungen vereinigt zu denken, welche die Chemie wohl noch iſolirt darſtellen werde; dieſe hypothetiſchen Verbindungen ſeien die Radicale der organiſchen Säuren.

Die Nachfolger Lavoiſier's ſchloſſen ſich meiſt der letzteren Auffaſſungsweiſe an. Fourcroy betrachtet zwar in ſeinen Elements d'histoire naturelle et de chimie (1794) die vegetabiliſchen Säuren im Allgemeinen als ternäre Verbindungen, aber wo er von der Analogie dieſer Säuren unter ſich ſpricht, hält er es für wahrſcheinlich, mehrere derſelben könnten wohl verſchiedenene Oxydationsſtufen einer und derſelben zuſammengeſetzten Baſis ſein. Girtanner wiederholt zwar in ſeinen »Anfangsgründen der antiphlogiſtiſchen Chemie« (1795) Lavoiſier's Ausſpruch, die vegetabiliſchen Säuren enthalten nur Kohlenſtoff, Waſſerſtoff und Sauerſtoff, und

zwar nicht etwa zu Wasser, Oel und Kohlensäure, sondern zu einer ternären Verbindung vereinigt, aber seine ganze Behandlung des Gegenstandes entspricht der entgegengesetzten Ansicht. Er theilt die Säuren überhaupt in Säuren mit einfacher und mit zusammengesetzter Grundlage, ähnlich wie später die unorganischen Säuren von den organischen als Säuren mit einfachem Radical von solchen mit zusammengesetztem Radical unterschieden wurden. (Zu den Säuren mit zusammengesetzter Grundlage rechnete Girtanner provisorisch auch die mit unbekannter Grundlage, wie die Boraxsäure und die Flußspathsäure.) Nach ihm sind die Säuren mit zusammengesetzter Grundlage verschieden je nach der Zusammensetzung der Grundlage (nach dem Verhältniß des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs in den organischen), und je nach dem Grade der Säuerung durch Sauerstoff. Er nimmt sogar an, es gebe Säuren mit sauerstoffhaltiger (also aus drei Elementen bestehender) Grundlage; Oxalsäure erhalte man am reinsten durch die Oxydation des Zuckers, »welcher die wahre Grundlage jener Säure zu sein scheine«. In diesen Behauptungen liegt viel, was neueren Ansichten ganz entspricht, denn in der That verstand man damals unter Grundlage das, was später allgemein als Radical bezeichnet wurde. — Ganz bestimmt sprach sich Berthollet in seiner Statique chimique (1803) dahin aus, es seien die organischen Säuren nicht als ternäre Verbindungen zu betrachten, sondern als Verbindungen des Sauerstoffs einerseits mit einer zusammengesetzten Substanz andererseits, welche letztere nach dem Verhältniß der constituirenden Elemente und nach der Condensation derselben verschieden sein könne; er sagt allgemein, diese zusammengesetzte Substanz, das Radical der Säure, enthalte Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, und wich darin von seinen Vorgängern ab, welche als den gewöhnlicheren Fall den betrachtet zu haben scheinen, daß in den vegetabilischen Säuren aller Sauerstoff den einen, und nur Kohlenstoff und Wasserstoff den anderen näheren Bestandtheil bilden. Von der Bernsteinsäure und der Benzoësäure vermuthete Berthollet, daß sie einen harzartigen Körper oder ein flüchtiges Oel zur Basis haben.

Ansichten über rationelle Constitution der organischen Verbindungen

In mehreren Lehrbüchern aus den ersten Jahren dieses Jahrhunderts findet man alle Säuren nach einander abgehandelt, alle als binäre Verbindungen betrachtet, die unorganischen als Säuren mit einfacher, die organischen als Säuren mit zusammengesetzter Grundlage. — In Beziehung auf die anderen organischen Verbindungen wurden seltener Betrachtungen

ten über die
lle Conſtitu-
organiſchen
bindungen.

über die rationelle Conſtitution angeſtellt. Doch ſcheint auch ſchon Lavoiſier ſich manchmal dem Gedanken hingegeben zu haben, die ſauerſtoffhaltigen ſeien als binäre Verbindungen, als Oxyde eines Kohlenwaſſerſtoffs zu betrachten. Die ſauerſtoffhaltigen organiſchen Subſtanzen, welche nicht ſauer ſind, werden von ihm als Oxyde bezeichnet; in ſeinem Traité de chimie ſagt er von dem Zucker, er ſei ein wahres Oxyd mit zwei Grundlagen. Ziemlich beſtimmt drückt ſich Girtanner aus, welcher die antiphlogiſtiſchen Anſichten in Deutſchland hauptſächlich verbreitete; in der angeführten Schrift ſagt er, vegetabiliſche Oxyde mit zwei Grundlagen ſeien der Zucker, die verſchiedenen Arten von Gummi, und das Stärkemehl; ihre beiden Grundlagen ſeien der Kohlenſtoff und der Waſſerſtoff, welche unter einander genau verbunden und durch eine geringe Menge Sauerſtoff in ein Oxyd verwandelt ſeien. Hier iſt das Hinneigen zu der Anſicht nicht zu verkennen, in dieſen Körpern ſei der Kohlenwaſſerſtoff der eine, der Sauerſtoff der andere nähere Beſtandtheil.

Sofern die Aufſtellung von Anſichten über die rationelle Conſtitution hauptſächlich deshalb verſucht wurde, um gewiſſe Analogien in den Eigenſchaften und den Reactionen durch die Annahme gleichartiger Conſtitution zu erklären, iſt hier auch der Anſichten Gay-Luſſac's und Thénard's zu erwähnen, welche dieſe Chemiker 1810 auf ihre Reſultate über die quantitative Zuſammenſetzung mehrerer organiſcher Verbindungen ſtützten; wenngleich dieſe Behauptungen nicht die Art, wie die Elemente in den Verbindungen zu näheren Beſtandtheilen vereinigt ſind, ſondern die Abhängigkeit der Eigenſchaften von dem Miſchungsverhältniß der Elemente zum Gegenſtande hatten. Gay-Luſſac und Thénard ſchloſſen aus ihren Verſuchen: jede vegetabiliſche Subſtanz, die mehr Sauerſtoff enthalte, als hinreiche, um mit dem vorhandenen Waſſerſtoff Waſſer zu bilden, ſei eine Säure; jede ſolche Subſtanz, welche mehr Waſſerſtoff enthalte, als hinreiche, um mit dem vorhandenen Sauerſtoff Waſſer zu bilden, ſei harziger, oder öliger, oder alkoholiſcher Natur; jede ſolche Subſtanz, welche Sauerſtoff und Waſſerſtoff in dem Verhältniß wie im Waſſer enthalten, ſei weder ſaurer noch harziger Natur, ſondern von der Art, wie Zucker, Gummi, Stärkemehl, Holzfaſer u. dergl. Wolle man annehmen, — was für wahr zu halten ſie indeß weit entfernt ſeien — Waſſerſtoff und Sauerſtoff ſeien in den vegetabiliſchen Subſtanzen zu Waſſer als näherem Beſtandtheil vereinigt, ſo könne man die Pflanzenſäuren als aus Kohlenſtoff, Waſſer und Sauerſtoff, die

Harze, Oele, den Alkohol und den Aether als aus Kohlenſtoff, Waſſer und Waſſerſtoff, und endlich Zucker, Gummi, Stärkemehl, Holzfaſer u. dergl. als nur aus Kohlenſtoff und Waſſer beſtehend anſehen. Anſichten über rationelle Conſtitution der organiſchen Verbindungen

Bald nach dieſer Zeit wandten ſich einige Chemiker ganz von dem Streben ab, die rationelle Conſtitution der organiſchen Verbindungen zu unterſuchen. Dieſes Streben konnte kaum anders verfolgt werden, als nach dem Principe, die organiſchen Verbindungen ähnlich wie die unorganiſchen, als binäre, zu betrachten. In der Verſchiedenheit der organiſchen und der unorganiſchen Subſtanzen glaubten einige Chemiker indeß einen Beweis zu ſehen, daß den organiſchen Verbindungen eine ſolche binäre Zuſammenſetzung nicht zukomme. Die Anſicht bildete ſich aus, alle organiſchen Verbindungen ſeien wenigſtens ternäre, und die Elemente ſeien in ihnen unmittelbar verbunden, ohne ſich vorher zu binären Verbindungen vereinigt zu haben; in einer organiſchen Subſtanz, welche Kohlenſtoff, Waſſerſtoff und Sauerſtoff enthalte, ſeien alle Elemente — der Kohlenſtoff mit dem Sauerſtoff wie mit dem Waſſerſtoff, der Sauerſtoff mit dem Waſſerſtoff wie mit dem Kohlenſtoff, der Waſſerſtoff mit dem Kohlenſtoff wie mit dem Sauerſtoff — in gleich naher Verbindung. Berzelius ſprach dieſe Anſicht 1814 aus, und Viele folgten ihm, da in der That dem Bedürfniß, einen beſtimmten Unterſchied und eine feſte Grenze zwiſchen organiſchen und unorganiſchen Verbindungen zu haben, damit abgeholfen zu ſein ſchien. Doch ſtimmten einzelne Chemiker nicht bei; Gay-Luſſac betrachtete 1815 als die näheren Beſtandtheile des Alkohols und des Aethers ölbildendes Gas und Waſſer; Döbereiner 1816 als die näheren Beſtandtheile der Kleeſäure (die ſtets für eine organiſche Verbindung gehalten wurde, ungeachtet ſeit 1815 erwieſen war, daß die in den waſſerfreien Salzen enthaltene Säure nur aus Kohlenſtoff und Sauerſtoff beſteht) Kohlenoxyd und Kohlenſäure, und der Letztere dehnte dieſe Betrachtungsweiſe, die organiſchen Subſtanzen als aus einfacheren Kohlenſtoffverbindungen (Kohlenſäure, Kohlenwaſſerſtoff, Kohlenoxyd) und Waſſer zuſammengeſetzt anzuſehen, auch auf andere Körper, Weingeiſt, Zucker, Ameiſenſäure u. a., aus.

Von größerem Einfluſſe dafür, daß die organiſchen Verbindungen wieder allgemeiner als binäre angeſehen wurden, waren Gay-Luſſac's Unterſuchungen über das Cyan (1815). Hier wurde zuerſt nachgewieſen, daß ſich ein zuſammengeſetzter Körper gerade ſo verhalten kann, wie ein einfacher; die Exiſtenz eines zuſammengeſetzten Radicals wurde außer Zweifel geſetzt.

Anſichten über die rationelle Conſtitution der organiſchen Verbindungen.

Doch wurde dieſe Erkenntniß nicht unmittelbar zur Aufklärung der rationellen Conſtitution anderer organiſcher Verbindungen angewandt; im Gegentheil verwies man jetzt das Cyan und ſeine Verbindungen, ungeachtet bisher die Blauſäure und ihre Salze immer als organiſche Verbindungen betrachtet worden waren, aus der organiſchen in die unorganiſche Chemie. — Bald darauf wurde auch auf die Exiſtenz eines anderen zuſammengeſetzten Radicals aus Gründen der Analogie geſchloſſen; Ampère zeigte 1816, daß man für die Ammoniakſalze eine ganz ähnliche Conſtitution wie für die Salze von Kali u. ſ. w. annehmen kann, ſobald man zugiebt, daß eine Verbindung von Stickſtoff und Waſſerſtoff (Ammoniak und Waſſerſtoff) ſich wie ein Metall verhalte.

Berzelius ſelbſt ging von ſeiner früheren Anſicht bald wieder ab. Mit der Ueberzeugung, daß die elektrochemiſche Theorie die beſte Erklärung für die chemiſchen Thatſachen biete, mit der Anwendung dieſer Theorie, welche alle Verbindungen nothwendig als binäre betrachten muß, auf alle chemiſchen Thatſachen, mußte er auch die Conſtitution der organiſchen Verbindungen anders auffaſſen, als dies 1814 geſchehen war. Schon in ſeinem »Verſuch über die Theorie der chemiſchen Proportionen« (1819) ſprach er von den organiſchen Säuren als von Sauerſtoffverbindungen zuſammengeſetzter Radicale. Von nun an ſuchte er die Anſicht geltend zu machen, daß die einfacheren organiſchen Verbindungen (die organiſchen Atome erſter Ordnung) Oxyde von zuſammengeſetzten Radicalen ſeien, welche aus Kohlenſtoff und Waſſerſtoff, oder aus Kohlenſtoff, Waſſerſtoff und Stickſtoff beſtehen; die einfacheren organiſchen Verbindungen ſeien anzuſehen als elektrochemiſch theilbar in einen elektropoſitiven und in einen elektronegativen Beſtandtheil, und wenn Sauerſtoff darin enthalten ſei, ſo bilde dieſer wohl ganz den einen näheren Beſtandtheil, während alle anderen Elemente zu dem anderen Beſtandtheil vereinigt ſeien. Dieſer Anſicht blieb Berzelius lange treu; ſie war es, die ihn z. B. noch 1833 Alkohol und Aether als die Oxyde zweier verſchiedenen Radicale betrachten ließ.

So wurden alſo wieder die ſauerſtoffhaltigen organiſchen Subſtanzen ähnlich wie ſauerſtoffhaltige unorganiſche Verbindungen, wie Oxyde, betrachtet. Das Streben, für organiſche Subſtanzen die rationelle Conſtitution dadurch ausfindig zu machen, daß man ſie mit analogen unorganiſchen Verbindungen verglich, führte auch endlich dahin, daß ein großer Theil der organiſchen Chemie ſyſtematiſcher und verſtändlicher dargelegt werden konnte. Es ge-

schah dies durch die Annahme zusammengesetzter Radicale, welche sich wie einfache unorganische Substanzen verhalten, also durch die Paralleliſirung zusammengesetzter organischer Körper mit einfachen unorganischen; vorbereitet wurde dieses durch die Paralleliſirung zusammengesetzter organischer Körper mit zusammengesetzten unorganischen. Ansichten ü rationelle Co tion der orga Verbindung

Das letztere geschah namentlich in Beziehung auf die zusammengesetzten Aetherarten. Diese Körper waren schon früher als den Salzen ähnlich betrachtet worden; eine genaue Parallele zwischen ihnen und den Salzen eines bestimmten Alkali's zogen jedoch zuerst Dumas und Boullay d. J. 1828. Diese Chemiker nahmen die von Gay-Luſſac schon 1815 geäußerte Ansicht wieder auf, Alkohol und Aether seien Verbindungen von ölbildendem Gas und Wasser; sie ermittelten zuerst die richtige Zusammensetzung der Aetherarten, welche Sauerstoffsäuren enthalten, und fanden, daß diese Körper betrachtet werden können als Verbindungen von Säure und Aether, oder von Säure, ölbildendem Gas und Wasser; ebenso wie die Ammoniaksalze aus Säure, Ammoniak und Wasser bestehen. Sie führten die Vergleichung zwischen den Aetherarten und den Ammoniakverbindungen erschöpfend durch, und zeigten, welcher Klarheit die Betrachtung von organischen Verbindungen fähig ist, wenn man für sie eine ähnliche Constitution wie für unorganische annimmt.

Diese Betrachtungsweise (welche Dumas und Boullay auch auf andere organische Verbindungen ausdehnten, sofern man Rohrzucker, Traubenzucker u. a. als aus ölbildendem Gas, Wasser und Kohlensäure zusammengesetzt ansehen könne) schloß sich also den früheren Ansichten Gay-Luſſac's und Döbereiner's insofern an, als einfachere, und für sich darstellbare, unorganische Substanzen als die näheren Bestandtheile der organischen Verbindungen betrachtet wurden; es lag aber darin der große Fortschritt, daß für eine ganze Reihe organischer Verbindungen (für alle Aetherarten) eine analoge Constitution wie für unorganische Verbindungen angenommen wurde, so daß das chemische Verhalten der ersteren in mehrfacher Beziehung sich leicht nach den Erfahrungen erklären ließ, welche man für die unorganischen Verbindungen gemacht hatte. Dieser letztere Punkt, daß die Annahme der rationellen Constitution zugleich einen Ausdruck und eine Erklärung für das chemische Verhalten in sich schließen solle, wurde bei mehreren späteren Versuchen, die rationelle Constitution der organischen Verbindungen aufzufinden, vernachlässigt; es ist auf diese, wo mit einer gewissen Willkür beliebige

Ueber die rationelle Conſtitution der organiſchen Verbindungen.

binäre Verbindungen von Waſſerſtoff und Kohlenſtoff, Waſſerſtoff und Sauerſtoff, Kohlenſtoff und Waſſerſtoff u. ſ. f. als die näheren Beſtandtheile der organiſchen Subſtanzen betrachtet wurden, hier nicht weiter einzugehen.

Näher zu dem Ziele, daß die anzunehmende rationelle Conſtitution eine Erklärung für das chemiſche Verhalten im Allgemeinen und für die Zerſetzungen in den einzelnen Fällen abgebe, führte die Erkenntniß, daß in ſolchen Subſtanzen, die jedenfalls als organiſche zu betrachten ſind, ein Theil der Elemente unter ſich durch ſtärkere Verwandtſchaft vereinigt iſt, als mit den anderen Elementen; daß jener Complex von Elementen zuſammenbleibt, während die anderen durch andere Subſtanzen erſetzt werden können; daß jener Complex von Elementen ſich verhält wie ein einfacher unorganiſcher Körper, und daß alle Subſtanzen, die ihn unverändert enthalten, etwas gemeinſames haben, z. B. die Eigenſchaft, daß aus ihnen allen eine beſtimmte organiſche Verbindung wieder dargeſtellt werden kann. Zu dieſer Erkenntniß hatte Gay-Luſſac's Arbeit über das Cyan nicht geführt, weil man daſſelbe nachher nicht mehr zu den organiſchen Körpern gerechnet hatte; ſie war aus Dumas' und Boullay's Unterſuchung nicht klar geworden, weil hier die angenommenen näheren Beſtandtheile der organiſchen Verbindungen nicht mit einfachen, ſondern mit zuſammengeſetzten unorganiſchen Subſtanzen (der Aether als eine Verbindung von ölbildendem Gas und Waſſer mit Ammoniak und Waſſer) verglichen worden waren. Zu dieſer Erkenntniß leiteten 1832 Liebig's und Wöhler's Unterſuchungen über das Bittermandelöl und ſeine Veränderung durch Sauerſtoff, Chlor u. ſ. w.; die Reihe der organiſchen Radicale, deren Annahme ſo viel genützt hat für den leichteren Ueberblick der organiſchen Verbindungen, eröffnete das Benzoyl, das Radical, von welchem Berzelius meinte, es könne paſſend Proin (von πρωΐ, zu Anfang des Tages) oder Orthrin (ὄρθρος, Morgendämmerung) genannt werden, da die mit ſeiner Auffindung zuſammenhängenden Arbeiten und Betrachtungen als den Anfang eines neuen Tages in der vegetabiliſchen Chemie bildend anzuſehen ſeien.

Weingeiſt und die verſchiedenen Aetherarten.

Weingeiſt. Bekanntwerden deſſelben.

Wenn auch den Alten verſchiedene weingeiſthaltige Flüſſigkeiten (Wein en meiſten Völkern, Bier den Aegyptern und den Germanen) bekannt wa=, ſo hatten ſie doch keine genauere Kenntniß des Weingeiſtes. Zu un=ollkommen waren die Deſtillationsapparate der Alten (vergl. Theil II, Seite 8 f.), als daß mittelſt ihrer ſich der flüchtigere Beſtandtheil des Weins im ineren Zuſtande hätte darſtellen laſſen; keine Angabe liegt vor, wonach nen der Weingeiſt bekannt geweſen wäre, und ganz iſolirt ſteht die An=abe von Plinius da, der Falernerwein zeichne ſich vor allen anderen durch ine Entzündlichkeit aus (nec ulli in vino major auctoritas; solum vino-um flamma accenditur).

Nachdem der Deſtillationsapparat durch die Alexandriner verbeſſert orden war, finden ſich auch bald Anzeigen, daß man den Wein deſtillirt nd die Brennbarkeit des Deſtillates wahrgenommen habe. Marcus Bräcus, der im 8. Jahrhundert gelebt haben ſoll (vergl. Theil III, Seite 220), gt in ſeinem Liber ignium ad comburendos hostes: Aquam ardentem ic facies: Recipe vinum nigrum spissum et vetus, et in una quarta ipsius istemperabuntur unciae II. sulphuris vivi subtilissime pulverizati, lib. II. rtari extracti a bono vino albo, unciae II. salis communis; et subdita onas in cucurbita bene plumbata et alembico supposito distillabis quam ardentem quam servare debes in vase clauso vitreo. — Die Be=eichnung aqua vitae, die ſpäter allgemein dem Weingeiſte beigelegt wurde, indet ſich in der lateiniſchen Ueberſetzung der Schriften Geber's, wenn nders dieſem das Testamentum Geberi, regis Indiae, mit Recht zuge=chrieben wird, wo ſich aqua vitae mit deſtillirtem Urin und Eſſig als Auf=

Weingeiſt. Bekanntwerden deſſelben.

löſungsmittel zuſammengeſtellt findet: Nota, quod melius est sal extrahi a corporibus calcinatis cum urina distillata, prius decocta et despumata, vel cum aqua vitae de vino albo in calcibus albis, in rubeis cum aceto distillato. Er erwähnt nicht der ausgezeichnetſten Eigenſchaft, der Brennbarkeit, dieſer Flüſſigkeit, welche vielleicht Weingeiſt war, ebenſo wenig wie Rhaſes (um 900), welchem letzteren ein auf der königl. Bibliothek zu Paris handſchriftlich befindliches Liber perfecti magisterii zugeſchrieben wird, über welches Höfer vor Kurzem einige Nachrichten mitgetheilt hat; es heißt darin: Praeparatio aquae vitae simpliciter: Accipe occulti quantum volueris, et tere fortiter donec fiat sicut medulla, et dimitte fermentari per diem et noctem, et postea mitte in vase distillationis, et distilla. Der Brennbarkeit des Weingeiſtes erwähnt auch nicht Albucaſes (um 1100), deſſen Servitor, wo von der Deſtillation des Eſſigs gehandelt wird, nur die Angabe enthält, ebenſo könne auch der Wein deſtillirt werden. — Als Arzneimittel wurde der Weingeiſt beſonders ſeit dem 13. Jahrhundert bekannt; in dieſer Zeit empfahlen ihn der Cardinal Vitalis de Furno aus Baſel in ſeinem Buche selectiorum remediorum pro conservanda sanitate ad totius corporis humani morbos, worin er ihn als faſt allgemeines Heilmittel rühmte, und Thaddäus von Florenz, der in der zweiten Hälfte des 13. Jahrhunderts die Arzneikunſt zu Bologna lehrte; ebenſo Arnoldus Villanovanus und Raymundus Lullus.

Reinigungsmethoden.

Sobald der Weingeiſt bekannt wurde, ſann man auch auf Mittel, ihn möglichſt ſtark darzuſtellen. In früheren Zeiten verſuchte man zu dieſem Zwecke hauptſächlich oft wiederholte Deſtillation und Rectification über kohlenſaures Kali. Beide Operationen beſchreibt Raymund Lull in mehreren ſeiner Schriften, faſt immer ſehr weitſchweifig und unverſtändlich durch den Gebrauch von Buchſtaben ſtatt vollſtändiger Worte; am deutlichſten ſpricht er von der erſteren Art, den Weingeiſt zu verſtärken, in ſeiner Epistola accurtationis lapidis benedicti. Lullus nahm an, man könne den Stein der Weiſen aus allen drei Naturreichen darſtellen; um ihn aus Vegetabilien zu bereiten, müſſe man vom Weingeiſt ausgehen (in der eben angeführten Schrift namentlich ſagt er ausdrücklich, der spiritus quintae essentiae aquae ardentis ſei die anima lapidis vegetabilis). Ueber die Bereitung der Subſtanz, die der Stein der Weiſen werden ſoll, lehrt er nun Folgendes: Accipe nigrum nigrius nigro (ganz dunklen Wein), et ex eo

rtes octodecim distilla in vase argenteo, aureo vel vitreo. Et in ma distillatione solum recipe partem primae cum dimidia, et hanc rtem iterum pone ad distillandum. Et hujus iterum quartam partem, tertio distilla, et hujus recipe duas; et in quarta distillatione pauco nus quam totum. Et sic distilla illam partem usque ad octo vel vem vices, vel decies. Das Deſtillat wird dann noch einmal in einer ng beſonderen Vorrichtung bei ſehr ſchwachem Feuer oft (während 20 bis Tagen) rectificirt; quanto distillatio ejus fuerit leviori igne, tanto btilior erit in spiritu et fortitudine. Ueber die Rectification mit kohlſaurem Kali ſpricht er am wenigſten undeutlich in ſeinen Experimentis. an ſoll Weinſtein calciniren, mit (wäſſerigem) Weingeiſt behandeln, bis er) vollſtändig gelöſt hat, und aus der Löſung (welche er wegen der Dickſſigkeit auch oleum nennt) das Salz durch Abdampfen wieder darſtellen. ias pondus salis vel olei quod in fundo vasis depuratum adspexisti, illi superinfunde de nostro spiritu, id est aqua vitae rectificata ut deat pannus madefactus in ea, tantum ut superemineat quatuor ditis, vel sit ad pondus aquae vitae sex partes plus quam sit ipsum sal l oleum. Totum hoc simul mixtum in urinali constituas cum cooerculo sive antenotorio firmiter clauso ne respiret. In balneo putrecias spatio duorum dierum naturalium; deinde amoto antenotorio et pposito alembico cum recipiente juncturis bene clausis in furno cineim lento igne distillabis. Quae distillatio continuanda est, quousque strum sive capellum nullas venas ostendat, sed subito postquam venae parverunt, depone recipientem, cum aqua distillata, et firmiter nde; est enim spiritus animatus. Der Rückſtand ſoll zur Trockne gecht und friſcher Weingeiſt ebenſo über ihn abgezogen werden; tunc habes spiritum perfecte animatum, et corpus exanimatum et calcinatum; se quidem spiritus cum corpore aptus est ad omnem operationem ysicam disponendam. — Viel deutlicher äußert ſich Basilius Valentinus über die Concentrirung des Weingeiſtes. In ſeiner »Wiederlung des großen Steins der uralten Weiſen« ſagt er: Vielerley Wege h verſucht worden, den Wein-Geiſt ohne Verfälſchung zu erlangen, als ch vielerley Inſtrumente und Diſtillirens durch metalliſche Schlangen, und l ſeltzamer Erfindung, auch durch Schwämme, Papier und andere Geenheit. Etliche haben den rectificirten Brandt-Wein in der großen Kälte ren laſſen, vermeynend die Phlegma werden zu Eyß, und der spiritus

Weingeiſt. Reinigungsmethoden.

Weingeiſt rectificirt und ſüß.

[illegible] und ſüß, der Kenner aber ſie bei dem allen merket. Da nehmet [illegible] ein zu nehmen. Aber ich bin am Ende meiner Handgriffe. Hier in der »Offenbarung der verborgenen Handgriffe« ſchreibt er vor. »Es wird ein guter alter chemiſcher Wein genommen, und nach Gelegenheit der guten Weine in vielen davon gemacht. Dieſer Weingeiſt muß in ein Glas gethan, muß eine Phiol ſein, erſtlich die phlegmata separirt und rectificirt, und wird allewege in der Phiol etwas übrig gelaſſen, ſo man hernach beſonders rectificirt und zum gemeinen extrahiren gebrauchen kann. Die Probe deſſen iſt: Es wird das aqua vitae ein wenig in ein verglaſurt Scherblein gethan und angezündet, brennt es gar aus, ſo iſt es gut und recht, bleibet aber aquositas in fundo, ſo muß es noch eins oder zwei in einer hohen Phiol übergetrieben und etwas in fundo der Phiol gelaſſen werden, die Fugen müſſen allezeit ſehr feſte verwahret ſein, damit die flüchtigen spiritus vini nicht verriechen. Wenn nun dies aqua vitae alle deſtillirt und wohl rectificirt iſt, hüte dich, daß du in währender Distillation mit einem Licht nicht zu nahe kommſt und Schaden nehmeſt, ſo thut man in eine andere Phiol auf ein Maaß dieſes praeparirten aqua vitae 1 viertheils Pfund wohl sublimirten *) Tartari, und muß die Phiol halb darmit angefüllt werden, ſetze einen geraumen alembicum darauf, eine ziemliche Vorlage dafür, alles wohl vermacht, und in B. M. (balneo Mariae, Waſſerbad) »gar ſachte von wegen der flüchtigen Geiſter ausgetrieben, und zuletzt in fundo gar wenig etwas des aqua vitae auf dem Tartarum gelaſſen.« Dieſer ſo verſtärkte Weingeiſt ſoll nun auf einmal rectificirt werden, mittelſt eines undeutlich beſchriebenen Apparates, wo ein Theil des zu deſtillirenden zugleich das Brennmaterial zur Erhitzung des Ganzen abgeben ſoll. Baſilius ſpricht auch einmal (in dem 5. Buche des letzten Teſtaments) von der Deſtillation des Weingeiſtes über friſch gebrannten Kalk, aber bei dieſer Operation wird ſeiner Meinung nach nicht der Weingeiſt, ſondern der Kalk feuriger und ſtärker. — Die Entwäſſerung

*) Offenbar irrthümlich hat hier die mir vorliegende Ausgabe: sublimirten ſtatt: calcinirten. Daß calcinirter Weinſtein angewandt werden ſoll, ergiebt ſich aus vielen anderen Stellen des Baſilius. So ſagt er in dem 5. Buche ſeines letzten Teſtaments (der »von der übernatürlichen hochtheuren Kunſt Arznei« handelt): »Mache aus gutem Wein einen spiritum vini, den clarissimum mit weiß calcinirtem Tartaro, wie gebräuchlich, aufs höchſte«. Vergl. auch zu unten bei »Benennung des Weingeiſtes« angeführte Stelle.

des Weingeiſtes durch Salze oder Kalk wurde indeß nicht ſo häufig ausgeübt, als die Rectification bei ſehr gelinder Wärme; um die übergehenden Dämpfe möglichſt zu verdichten, wurden die Kühlröhren ſehr lang gemacht, und in der ſeltſamſten Weiſe gekrümmt und gebogen. Außerdem ſuchte man früher aus einer geiſtigen Flüſſigkeit noch beſonders dadurch gleich bei der erſten Deſtillation einen ſtärkeren Weingeiſt zu erhalten, daß man ein Deſtillirgefäß nahm, deſſen Helm recht hoch über dem weiteren Theile (der Blaſe) befindlich war. Michael Savonarola aus Padua, welcher in der erſten Hälfte des 15. Jahrhunderts lebte, erzählt in ſeiner (1532 zuerſt gedruckten) Schrift de arte conficiendi aquam vitae simplicem et compositam, einer ſeiner Bekannten habe die Blaſe im Erdgeſchoß und den Helm unter dem Giebel des Hauſes angebracht. Weingeiſt. Reinigungsmethoden.

Obgleich die Verſtärkung des Weingeiſtes durch kohlenſaures Kali ſeit dem 13. Jahrhundert bekannt war, ſtellte man doch erſt ſpät auf dieſe Art waſſerfreien Weingeiſt dar. Noch Bergman, in den Anmerkungen zu den von ihm (1775) herausgegebenen Vorleſungen Scheffer's, ſagt, der reinſte Weingeiſt habe 0,820 ſpec. Gew. (dieſer enthält noch ungefähr 10 Gewichtsprocente Waſſer), und andere Angaben aus jener Zeit legen dem reinen Weingeiſt eine noch größere Dichtigkeit bei. Waſſerfreien Alkohol ſtellte zuerſt Lowitz mittelſt friſch geglühten kohlenſauren Kali's 1796 dar; die Anwendung von geſchmolzenem Chlorcalcium zu dieſem Zwecke lehrte Richter in demſelben Jahre.

Um die Stärke des Weingeiſtes zu unterſuchen, hatte man ſchon frühe mehrere Proben erſonnen. Raymundus Lullus hielt den Weingeiſt dann für rein, wenn ein mit demſelben benetztes Tuch nach dem Anzünden mit verbrennt (vergl. die oben, Seite 275, angeführte Stelle). Derſelben Probe bediente ſich Richardus Ortholanus, welcher zu Paris der Alchemie oblag, und deſſen Practica Alchymiae als Datum der Abfaſſung die Jahreszahl 1358 trägt; dieſer ſagt hier, wenn das Tuch nicht mit verbrenne, ſo werde dies durch das Phlegma des Weingeiſtes verurſacht. Auch ſpäter wurde dieſe Prüfungsmethode noch oft angewandt; nach dem Bekanntwerden des Schießpulvers nahm man gewöhnlich dieſes an die Stelle eines leinenen Tuches, und die Pulverprobe war noch im vorigen Jahrhundert in häufigem Gebrauch. — Baſilius Valentinus betrachtete als Kennzeichen eines reinen Weingeiſtes, daß derſelbe bei dem Abbrennen Prüfung ſeiner Stärke.

Weingeiſt. Prüfung ſeiner Stärke.

kein Waſſer zurücklaſſe (vergl. die oben, Seite 276, angeführte Stelle). Auch dieſe Probe erhielt ſich lange; in den Schriften der Pariſer Akademie für 1718 ſchlug C. J. Geoffroy vor, den Weingeiſt in einem graduirten cylindriſchen Gefäße zu verbrennen, und das Volum der angewandten Flüſſigkeit mit dem des zurückbleibenden Phlegma's zu vergleichen, und noch Bergman ſchrieb in ſeinen Anmerkungen zu Scheffer's Vorleſungen (1775) dieſe Prüfungsmethode vor. Auch die Oelprobe (ob ein Tropfen Oel in dem zu prüfenden Weingeiſt ſchnell oder langſam ſinkt) wurde frühe und lange angewandt. Schon in Savonarola's oben (Seite 277) erwähnter Schrift wird angegeben, den Weingeiſt prüfe man, indem man ihn über Oel gieße und zuſehe, ob er darüber ſtehen bleibe; in einem 1483 gedruckten, durch Michael Schrick verfaßten „Verzeichnuß der ausgebrannten Waſſer“ wird erwähnt, daß Oel in Branntwein unterſinke; auf dieſelbe Erſcheinung, als einen Beweis der Reinheit des Weingeiſtes, machte Philipp Ulſtedt (um 1500 Profeſſor der Medicin zu Freiburg im Breisgau) in ſeinem Coelum Philosophorum aufmerkſam, und C. J. Geoffroy erwähnt noch 1718 dieſer Probe als einer ziemlich genauen. — Tabellen über die Zuſammenziehung, welche bei der Miſchung von Weingeiſt und Waſſer eintritt, und über das ſpecifiſche Gewicht der verſchiedenen Miſchungen gaben ſchon Réaumur in den Pariſer Memoiren für 1733 und 1735, Briſſon in denſelben für 1768, u. A. Die erſte vollſtändigere Unterſuchung darüber, um die Zuſammenſetzung von wäſſerigem Weingeiſt nach dem ſpecifiſchen Gewichte beurtheilen zu können, ſtellten Blagden und Gilpin an, in Folge einer Aufforderung der engliſchen Regierung, und veröffentlichten ſie in den Philosophical Transactions für 1794. Zu jener Zeit war indeß der abſolute Alkohol noch nicht bekannt; nach der Entdeckung des letzteren (1796) gaben zunächſt Lowitz und Richter Tabellen über die Dichtigkeit der verſchiedenen Miſchungen von Alkohol und Weingeiſt; die ſpäteren Arbeiten über dieſen Gegenſtand brauchen hier nicht angeführt zu werden.

Benennungen.

Unter den Benennungen des Weingeiſtes ſcheinen die Ausdrücke aqua ardens und aqua vitae (man findet auch aqua vitis, Rebenwaſſer, gebraucht) die älteſten zu ſein; doch ſind uns von den älteſten Schriften, die des Weingeiſtes erwähnen, nur Ueberſetzungen, nicht die Originale bekannt. Bei Arnold Villanovanus im 13. Jahrhundert heißt der

Weingeiſt. Benennungen

Weingeiſt aqua vitae oder aqua vini, bei Raymund Lull manchmal aqua ardens oder auch aqua vitae ardens. Lull führt in ſeinem Testamento novissimo noch an, daß der Weingeiſt manchmal ſehr verſchiedene Benennungen habe: menstruum vegetabile, lucerna coelica, anima coelica, spiritus vivus, stella, Diana, sanguis menstrualis, urina sublimata u. a. Bei Baſilius Valentinus im 15. Jahrhundert heißt er spiritus vini, Wein-Geiſt, vinum ardens, aqua vitae u. a. — Da früher die Beſtandtheile der Körper, welche durch Hitze unzerſetzt verflüchtigt werden, überhaupt als mercurialiſche bezeichnet wurden (vergl. Seite 173 f. und die Stellen, auf welche da verwieſen iſt), ſo wurde der Weingeiſt auch als mercurius vegetabilis bezeichnet. So heißt er bei Raymund Lull ſehr oft, und in dem Compendio animae transmutationis artis metallorum, dem Testamento novissimo und anderen Schriften deſſelben deutlicher noch mercurius vegetabilis ortus a vino rubeo vel albo. Genauer als Raymund Lull unterſchied Baſilius Valentinus in dem Weingeiſt zwei Principien, von denen das eine durch die Hitze verändert werde, während das andere, die Wäſſerigkeit, dabei unverändert bleibe, und er behauptete, nur dem letzteren laſſe ſich die Bezeichnung Mercurius vegetabilis beilegen. In dem dritten Buche ſeines letzten Teſtaments, wo er »von dem Univerſal dieſer ganzen Welt« handelt, ſagt er: »Solcher vermeynter« (durch bloße Deſtillation erlangter) »Weingeiſt hat noch viel unſichtbare Wäſſerigkeit unempfindlicher Weiſe an, welche nichts anders als ſein vegetabiliſcher Mercurius iſt«, und gleich darauf ſpricht er davon, »daß ſolcher Weingeiſt auf einen weiß calcinirten Tartarum ſoll gegoſſen, und durch eine gelinde Distillation über den Helm gezogen werden; in ſolcher Distillation wird der wahre geheime spiritus und Geiſt des Weins von ſeinem vegetabiliſchen Mercurio getrennt und geſchieden«. Dieſe Bezeichnung des Weingeiſts als vegetabiliſcher Mercur kam ſchon in dem 16. Jahrhundert außer Gebrauch; von dieſer Zeit an kam hingegen die Bezeichnung Alkohol in häufigere Aufnahme. Die allgemein herrſchende Anſicht iſt, dieſes Wort ſtamme aus dem Arabiſchen, und zwar geben die Meiſten an, es bedeute eigentlich einen ſehr fein zertheilten Körper; nur in letzterer Zeit iſt behauptet worden, es ſtamme von einem chaldäiſchen Worte, was Brennen bedeute. Ich kann hierüber nicht urtheilen, muß es aber auffallend finden, daß das Wort Alkohol, wenn es wirklich ſchon bei den Arabern eine auf den Weingeiſt gehende Bedeutung hatte, von den den Arabern zu-

Weingeiſt. Benennungen.

nächſtſtehenden Chemikern Jahrhunderte lang gar nicht auf dieſe Subſtanz bezogen wurde. Bei arabiſchen Schriftſtellern ſoll unter Alkohol auch Schwefelantimon verſtanden ſein, namentlich bei Avicenna, aber es herrſcht viel Unſicherheit über die Aechtheit der dieſem Gelehrten beigelegten chemiſchen Schriften; daß indeß im Spaniſchen, in welche Sprache ſo viele Wörter aus dem Arabiſchen übergingen, das Wort Alkohol wirklich Schwefelantimon bedeutet, wurde ſchon oben, Seite 100, erwähnt. Daß ſich das Wort Alkohol bei den abendländiſchen Alchemiſten des 13. bis 15. Jahrhunderts finde, iſt mir nicht erinnerlich; im 16. Jahrhundert kommt es öfters vor, bedeutet aber da vorzugsweiſe einen fein zertheilten Körper. Libavius ſagt in ſeiner Alchymia (1595): Alcolismus est comminutio vel corrosio. Comminutio est, cum in minutissimas partes, per collisum cum aliquo, rem redigimus. Bei ihm bedeutet alcool auri ein feines Goldpulver. In dem erſten Theile ſeiner Commentariorum Alchemiae erläutert er: Alcolismum calcinationem vocavimus, ampliato nomine ex more Chymicorum, cum sit pulvis, isque ad sensum subtilissimus. Cum enim nihil aspredinis et corpulentiae occurrit tactui, sed totum pulveratum est, ut tenerrima farina, alcohol vocatur impalpabile. Die Stellen, wo bei Libavius ſich das Wort alcool in Beziehung auf Weingeiſt findet, ſind meines Wiſſens nur folgende. In ſeiner Alchymia ſagt er, wo er von der Quinteſſenz und der Deſtillation des Weins ſpricht: Alii primo extrahunt spiritum, qui videtur ipsis esse quinta natura, postea vini alcool, inde remanet cruditas, ex qua fit acetum; und wo er von dem Weingeiſt handelt: Quando vini spiritus rectificatur per suum salem (zu Alkali gebrannten Weinſtein) seu potius exasperatur, nominant vini alcool, vel vinum alcalisatum. — Das (1657 zuerſt herausgekommene) Lexicon chymicum des mit alchemiſtiſchen Ausdrücken wohlvertrauten Engländers Johnſon giebt folgende Erläuterungen: Alcolismus, est comminutio vel corrosio. — Alcol, est acetum. — Alcohol, est antimonium sive stibium. — Alcohol, vini, quando omnis superfluitas vini a vino separatur, ita ut accensum ardeat, donec totum consumatur, nihilque foecum aut phlegmatis in fundo remaneat. — Alcool Paracelsi, Alcool rerum aut corporum quorumcunque non aliud est quam purior et mundior substantia ab impura separata; ut alcool Antimonii Paracelso nihil aliud quam hoc: Autor vult, ut Antimonium non modo atteratur pistillo et mortario, sed etiam in volatilem suam substantiam, a sua natu-

olore non immutatam. — Alcol, aliquando scriptum alcool, vel ol, est pulvis in minutissimum pollinem factus. — Alcol vini, est ardens rectificata. — Alcofol vel, ut nonnulli volunt, alcosol, est m sive antimonium. Man kann hieraus nur erſehen, wie unſicher die Bedeutung des Wortes Alkohol war. Noch im 17. Jahrhundert es für Weingeiſt verhältnißmäßig nur ſelten gebraucht (N. Lemery t ſich des Ausdruckes alcooliser vorzugsweiſe für feinpulvern; von der efelmilch meint er z. B., ſie ſei une fleur de soulfre alcoolisée), im hon öfter (namentlich von Boerhave für den ſtärkſten Weingeiſt). ders allgemein wurde aber dieſe Bezeichnung unter den Chemikern, m ſie in die neue antiphlogiſtiſche Nomenclatur (1787) aufgenommen n war. — Darf man vielleicht in dem Vorſtehenden (namentlich daß in der Zeit, wo die chemiſche Sprache noch am reichſten an ara- Kunſtausdrücken war, das Wort Alkool niemals Weingeiſt bedeutete) n Grund für die Vermuthung finden, daß der Ausdruck Alkol und iren ſich aus dem Arabiſchen in die chemiſche Kunſtſprache für Pulver ulvern übertrug, daß der über Weinſteinſalz abgezogene Weingeiſt spiritus alcalisatus und dann erſt durch Verwechſelung spiritus alco- genannt wurde, welche letztere Bezeichnung dann in alcool spiritus berging, ebenſo wie man auch alcool auri ſtatt aurum alcolisatum

Namentlich die eine der oben aus Libavius angeführten Stellen, ni alcool und vinum alcalisatum als gleichbedeutend zuſammengeſtellt n, ſcheint mir dieſer jedenfalls gewagten Vermuthung einige Wahr- ichkeit zu geben.

Weingeiſt. Benennungen.

Wenn auch der Alkohol ſchon im 13. Jahrhundert als ein vorzügliches raum gerühmt wird, ſo fehlen doch aus jener Zeit genauere Angaben r, welche Körper davon aufgelöſt werden. Um mit vegetabiliſchen n Tincturen und Eſſenzen zu bereiten, wurde er vorzüglich in der elſiſchen Schule angewandt. — Boyle wußte, daß der Weingeiſt ß zum Coaguliren bringt. Die Wichtigkeit des Weingeiſtes für die iſche Chemie wurde zunächſt daran erkannt, daß er einige in Waſſer e Salze aus dieſer Löſung niederſchlägt. Raymund Lull wußte , daß kohlenſaures Ammoniak mit ſtarkem Weingeiſt gerinnt (vergl. III, Seite 245). Boyle erwähnt in ſeinen Experiments of the anical causes of chemical Precipitation (1675), daß ſtarker Wein-

Eigenſchaften.

Weingeiſt. Eigenſchaften.

geiſt eine geſättigte Kochſalzlöſung niederſchlägt. Um verſchiedene Salze bei der Mineralwaſſeranalyſe zu trennen, wandte Boulduc ſchon 1726 den Weingeiſt an; Macquer beſtimmte von 1762 an (in mehreren nach dieſer Zeit in den Schriften der Turiner Akademie veröffentlichten Abhandlungen) die Löslichkeit vieler Salze in Weingeiſt genauer; Lavoiſier publicirte in den Memoiren der Pariſer Akademie für 1772 eine beſondere Abhandlung über den Gebrauch des Weingeiſtes bei Mineralwaſſeranalyſen, und auch Bergman bediente ſich bei ſolchen Unterſuchungen dieſes Hülfsmittels. — Daß ſtarker Weingeiſt mit Schnee vermiſcht Kälte hervorbringt, wußte ſchon Boyle; daß Weingeiſt bei der Vermiſchung mit Waſſer Erwärmung hervorbringt, zeigte Boerhave in ſeinen Elementis Chemiae 1732; daß hierbei eine Verminderung des Raumes eintritt, Réaumur in den Pariſer Memoiren für 1733.

Anſichten über die Conſtitution.

Höchſt wechſelnd waren die Anſichten über die chemiſche Conſtitution des Weingeiſtes. Raymund Lull betrachtete ihn als den mercurialiſchen Beſtandtheil des Weins. Baſilius Valentinus (vergl. Seite 279) meinte hingegen, in dem Weingeiſt ſei ein mercurialiſcher (im Feuer unveränderlicher) und ein ſchwefliger (der bei dem Brennen verändert werde) Beſtandtheil; in ſeiner »Wiederholung des großen Steins der uralten Weiſen« ſagt er: »Da ein rectificirtes Aqua vitae oder Branntwein angezündet wird, mit einer Flamme, ſo ſcheidet ſich der Mercurius und der Sulphur vegetabilis von einander, der Schwefel brennet ganz hitzig, denn es iſt ein lauter Feuer, ſo fleuget der zarte Mercurius hinweg in der Luft, und geht wiederum in ſein Chaos«; und in ſeinen »Handgriffen« ſchreibt er vor, einen »spiritus vini, der keine Phlegma noch vegetabiliſchen Mercurium mehr in ſich habe, ſondern ein lauter sulphur vini ſeye«, mit Salzſäure zu behandeln. — Später, wo man das Princip der Brennbarkeit oft auch als Fett oder Oel bezeichnete (vergl. Theil III, Seite 106 f.), wurde auch der Weingeiſt als der ölige Beſtandtheil des Weins bezeichnet; spiritus vini est spiritus oleosior ex vino prolicitus, ſagt Libavius in ſeiner Alchymia (1595). N. Lemery betrachtete in ſeinem Cours de chymie (1675) den Weingeiſt als ein mit Salzen verbundenes Oel: L'esprit inflammable du vin n'est autre chose qu'une huile exaltée par des sels, et une preuve incontestable de ce que j'avance, c'est qu'il n'y avait que l'huile dans le moust qui fut capable de s'enflammer; ſonſt bezeichnet er aber

auch den Weingeiſt als den ſchwefligen Beſtandtheil des Weins, und ſagt, der Weingeiſt ſei un soulfre fort exalté et fort susceptible du mouvement (vergl. unten die Anſichten über die Conſtitution der Aetherarten), nennt auch den Rückſtand von der Bereitung des Weingeiſtes un vin dépouillé de ses esprits sulphureux. — Willis meinte in ſeiner Pharmaceutice rationalis (1675), der Weingeiſt beſtehe nicht bloß aus dem öligen oder ſchwefligen (brennbaren) Element, ſondern ſchließe auch geiſtiges ein; man könne ihn mittelſt Schwefelſäure zerlegen, indem dieſe den ölartigen Beſtandtheil austreibe, und ſich mit dem geiſtigen vereinige (vergl. unten die Geſchichte der Darſtellung des Aethers; was damals geiſtiges Princip hieß, wurde auch oft mercurialiſches genannt, und Willis' Anſicht lautete alſo in der gewöhnlicheren Sprache der damaligen Zeit ausgedrückt, der Weingeiſt beſtehe aus dem ſchwefligen und dem mercurialiſchen Elemente). — Kunkel war der Anſicht, der Weingeiſt ſei ein zuſammengeſetztes Salz; daß eine Säure darin enthalten ſei, behauptete er namentlich in ſeiner an Dr. Voigt zu Berlin gerichteten Epistola contra spiritum vini sine acido (1681) und in ſeinem »Probirſtein de acido et urinoso, Sale calido et frigido«, welche letztere Schrift er 1685 der Londoner Societät vorlegte, damit dieſe in ſeinem Streite mit Voigt entſcheide. Der Letztere hatte, den früheren Anſichten ſich anſchließend, behauptet, der Weingeiſt ſei etwas Oeliges. Noch in ſeinem Laboratorium chymicum beſtritt Kunkel dieſe Meinung; der Weingeiſt könne nichts Oelartiges ſein, weil er ſich zu Waſſer anders verhalte, als die Oele, und weil er mit Alkalien keine Seife bilde; er ſei ein sal liquidum et duplicatum (vergl. Theil III, Seite 73), und daß er brennbar ſei, beruhe auf dem Gehalt an einer Terra viscosa. — Becher äußert ſich über die Zuſammenſetzung des Weingeiſtes ähnlich wie N. Lemery; auch er meint, in dieſem Körper ſeien ſchweflige und ſalzige Theile enthalten, und behauptet in ſeiner Physica subterranea hinſichtlich des Weingeiſtes und der Eſſigſäure: spiritus vini et aceti inter se differunt, quod prior plures partes sulphureas, pauciores salinas, posterior plures salinas, pauciores sulphureas contineat. — Stahl behauptete in ſeiner Zymotechnia (1697), der Weingeiſt entſtehe durch das Zuſammentreten einer ſubtilen Säure mit einem öligen Körper und mit Waſſer. — Fr. Hoffmann lehrte in ſeiner Sammlung observationum physico-chymicarum selectiorum (1722), der Weingeiſt ſei nur eine Verbindung von feinem Oel und Waſſer (Nil nisi oleum tenuissimum, intime solutum cum phle-

Weingeiſt. Anſichten üb. ſeine Conſtitu

Weingeiſt. ſichten über Conſtitution.

gmate, est spiritus vini rectificatissimus), und in ſeiner Dissertatio de acido vitrioli vinoso (1732), er beſtehe aus einem vegetabiliſchen Oele, etwas Säure und Waſſer (Spiritus vini nihil aliud est, quam oleum subtile vegetabile mediante substantia acida salina per fermentativum motum attenuata, et cum proportionata phlegmate connexa); die Abſcheidung des Oels könne man dadurch bewirken, daß man das damit verbundene Waſſer durch Schwefelſäure entziehe (vergl. unten die Anſichten über die Conſtitution der Aetherarten). — Juncker behauptete in ſeinem Conspectus chemiae (1730), der Weingeiſt ſei aus dem ſauren, dem wäſſerigen und dem brennbaren Grundſtoffe zuſammengeſetzt. — Boerhave meinte in ſeinen Elementis chemiae (1732), der Weingeiſt ſei ein höchſt einfacher Körper; und er war ſelbſt geneigt, ihn für das pabulum ignis, wie er das Princip der Brennbarkeit nannte (vergl. Theil III, Seite 117) zu halten. J. F. Cartheuſer behauptete in ſeinen Elementis Chymiae (1736), nicht Oel, ſondern reines Phlogiſton ſei in dem Weingeiſt mit dem reinen wäſſerigen Element verbunden. Auch Macquer erklärte ſich 1778 in ſeinem Dictionnaire de chymie für dieſe Anſicht; er behauptete, der Weingeiſt enthalte kein fertig gebildetes Oel, wohl aber die entfernteren Beſtandtheile, aus welchen ſich ein ölartiger Körper bilden könne (vergl. die Anſichten über die Entſtehung und die Conſtitution des Aethers). Doch blieben noch mehrere Chemiker der älteren Meinung getreu; Scheele meinte in den Schriften der Stockholmer Akademie für 1782, in dem Weingeiſte ſei ein ölartiger Körper durch Phlogiſton und Feuerſtoff mit Waſſer vereinigt, und Wiegleb in ſeinem Handbuche der allgemeinen Chemie (1781), er enthalte ein ätheriſches Oel und Waſſer. Früher (1772) hatte gar Weſtendorf in ſeiner Dissertatio de optima acetum — — conficiendi ratione behauptet, aus dem reinen Weingeiſte laſſe ſich durch wiederholte Deſtillation ein Oel abſcheiden, welches den ätheriſchen Pflanzenölen ähnlich ſei; Weſtrumb widerlegte dies, aber er meinte (1785), der Weingeiſt könne als verſüßte Weinſteinſäure (Weinſäureäther) angeſehen werden, oder er beſtehe aus Weinſteinſäure, Waſſer und Phlogiſton.

Alle Anſichten der Art (und jeder bedeutende Chemiker der damaligen Zeit hatte ſeine eigene, zum Theil noch ſonderbarere als die angegebenen, wie denn Göttling 1797 behauptete, der Weingeiſt beſtehe aus Lichtſtoff, Waſſerſtoff, wenig Kohlenſtoff und einer unvollkommenen Pflanzenſäure) traten bald zurück vor Lavoiſier's Entdeckung, daß die elementaren Beſtandtheile

des Weingeistes Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff seien. — Ueber die früheren Wahrnehmungen hinsichtlich der Bildung von Wasser und Kohlensäure bei der Verbrennung des Weingeistes, und über die Schlüsse, welche Lavoisier daraus, nach der Erkenntniß der Zusammensetzung dieser Körper, in Beziehung auf die Zusammensetzung des Weingeistes zog, habe ich schon Seite 248 ff. gesprochen. Lavoisier betrachtete den Kohlenstoff, den Wasserstoff und den Sauerstoff als die hauptsächlichsten Bestandtheile des Weingeistes, hielt es indeß (in der Abhandlung über die Verbindung des Sauerstoffs mit dem Weingeist und anderen brennbaren Körpern, welche in den 1787 erschienenen Memoiren der Pariser Akademie für 1784 enthalten ist) für wahrscheinlich, es möchten noch einige andere Körper in geringer Menge in die Zusammensetzung desselben eingehen. In der That behauptete Th. von Saussure, der Weingeist enthalte auch Stickstoff (vergl. Seite 258), welche Angabe er indeß selbst 1814 berichtigte. Die Analyse des Alkohols, welche er damals publicirte (vergl. Seite 260), stimmt mit der richtigen Zusammensetzung dieses Körpers so nahe überein, daß wir hier die Angaben über die Ermittlung der Bestandtheile des Alkohols schließen können.

Weingeist. Ansichten über seine Constitution

In den früheren Behauptungen über die Zusammensetzung des Weingeistes, welche eben besprochen wurden, liegt bereits Vieles, was an spätere Ansichten über die rationelle Constitution dieses Körpers erinnert. In den ersten Jahren nach der Entdeckung der entfernteren Bestandtheile des Weingeistes bekümmerte man sich wenig darum, welche näheren Bestandtheile in demselben anzunehmen seien. Später wurden wieder Ansichten darüber aufgestellt, und zwar hauptsächlich in Beziehung auf die Umwandlung des Weingeistes in Aether; ich werde über diese späteren Ansichten in Betreff der rationellen Constitution des Alkohols, so weit dies im Plan dieser Arbeit liegt, weiter unten, bei der Betrachtung der Meinungen über die Entstehung und die Constitution der Aetherarten, berichten. Zunächst ist zu untersuchen, welche Vorstellungen man sich früher über die Erzeugung des Weingeistes, über die Gährung, machte.

Gährung. Kenntnisse der Alten darüber.

Die Kenntnisse der Alten über die Gährung waren rein empirisch, ohne daß sich auch nur eine Spur einer theoretischen Auffassung dieses Vorganges fände. Die älteste Wahrnehmung der Weingährung reicht über die Grenze

gleichfalls bekannt. Die Brotgährung war den Israeliten zu M
bekannt, welcher gesäuertes (durch Sauerteig zum Gähren gebr
ungesäuertem Brote unterscheidet. — Zur Einleitung der G
Brotes bedienten sich die Alten eines Zusatzes von früher ber
sauer gewordenem Teige, oder von Bierhefe (dem Schaum, wel
der Gährung des mit Getreide bereiteten Getränkes bildet: Gal
spaniae frumento in potum resoluto, spuma ita concreta pr
utuntur; qua de causa levior illis, quam ceteris, panis
tet Plinius), oder von Weinhefe, die mit Mehl vermischt
und als Ferment angewandt wurde. Plinius meint, bei de
des Brotteiges sei Säure thätig: palam est naturam (farinae)
mentari.

Verwirrung des Begriffs Gährung bei den Alchemisten u. Jatrochemikern.

Bei den Alchemisten finden sich die Bezeichnungen ferme
fermentum sehr häufig, aber ich verzweifle fast daran, mir e
Begriff über den Sinn, den jene damit verbanden, zu verschaf
Ausdrücke sind bei den Alchemisten des 13. bis 15. Jahrhunderts i
allgemeinen Bedeutung genommen. Damals wurde kein Unt
schen unorganischen und organischen Körpern gemacht; die Met
sich Viele als aus einer Art Samen entstehend; Ausdrücke, wel
in Beziehung auf organische Substanzen angewandt werden, wur
auch in Hinsicht auf unorganische gebraucht. So findet man bei
stellern des genannten Zeitraumes oft den Ausdruck Putrefact
langsame Auflösung eines unorganischen Körpers, so wird häu

[illegible]

Gährung. chen Gährung zu lernen iſt, wie aus den oben mitgetheilten Stellen der früheren.

Basilius Valentinus und Libavius. Etwas deutlicher äußert ſich über die eigentliche Gährung Baſilius Valentinus. In ſeinem »Triumphwagen des Antimonii« iſt die Rede davon, daß man zu der Bereitung des Bieres Hefe anwende, »welche dem Bier eine innerliche Entzündung bringt, daß ſichs in ſich ſelbſten ercht, und eine Abſonderung und Scheidung geſchicht des Trüben von dem Klaren«. Er ſcheint zu glauben, der Weingeiſt (deſſen Abſcheidung auch aus Bier durch die Deſtillation er kannte) präexiſtire in der ungegohrenen Flüſſigkeit, die Gährung ſei eine Reinigung, durch welche der Weingeiſt erſt effectiv werde; ungegohrenes Bier zeige bei dem Trinken keinen Effect, »dieweil der würkende Spiritus durch die Unreinigkeit ſein Amt zu vollbringen verhindert wird, wie denn ebener Maſſen und ingleichen am Weine befunden und geſpüret wird, daß derſelbige vor ſeiner Verjährung, ehe die Unreinigkeit dardurch von ihm abgeſondert wird, ſein Amt zu würken nicht ſo vollkömlich verrichten noch vollbringen kann, wie nach der Abſonderung und Scheidung puri ab impuro, welches nun alles durch die Trunkenheit bewerkſtelligt gemachet wird; da man ſiehet und befindet, daß neu unvergohren Bier, und neu unvergohrner Wein, keinen spiritum bei der operation von ſich giebt«. Uebrigens braucht auch noch Baſilius den Ausdruck Fermentation für chemiſche Veränderung unorganiſcher Subſtanzen.

Libavius. Libavius ſagt in ſeiner Alchymia (1595) über die Gährung: Fermentatio est rei in substantia, per admistionem fermenti quod virtute per spiritum distributa totam penetrat massam et in suam naturam immutat, exaltatio. Das Ferment müſſe von verwandter Natur ſein, wie die in Gährung zu bringende Subſtanz; die letztere müſſe ſich im flüſſigen oder doch in leicht zertheilbarem Zuſtande befinden. Die Wirkung des Ferments beruhe auf der Wärme (agit fermentum praesidio caloris interni maxime). Ueber die geiſtige Gährung insbeſondere ſagt er noch: Sunt etiam fermentationes in vegetabilibus. Et primum quidem illa usitatissima in massa frumentacea per fermentum acidum, cujus naturam imitatur, vel etiam superat spiritus ardens ex frumentis extractus, vel fecibus potionum inebriantium, sicut et ipsae feces vini vel cerevisiae fermentant. Deinde est fermentatio potuum, qua fervescunt et secessu facto repurgantur. Ea item fit per feces valentes e vino vel cerevisia sumtae. Ita cum e polenta aquam ardentem elicere volunt, eam fermentant

lutatur enim illa mistura ad naturam fermenti, maxime si bis fiat. Gährung.
In dem erſten Theile ſeiner Commentariorum Alchemiae ſpricht er ſich
agegen aus, die Digeſtion und die Fermentation als einerlei Operation zu
etrachten; die erſtere ſei ein motus ad mistionem, non ad perfectionem,
elche letztere durch die exaltatio in der Fermentation vor ſich gehe. Er
richt hier auch davon, daß die Putrefaction der Fermentation nahe ver-
andt ſei, und ſich hauptſächlich davon durch die Art der Produkte unter-
heide. Darin ſtimmten auch alle folgenden Chemiker überein, daß Fer-
entation und Putrefaction verſchiedene Wirkungen einer ähnlichen Urſache
ien.

Der Ausdruck Fermentation behält indeß ſeine ausgedehnteſte Bedeu-
ung bei den meiſten Jatrochemikern, bei denen damit faſt jede Einwirkung,
elche zwei Körper auf einander hervorbringen, bezeichnet wird. Es geſchieht
ies z. B. bei van Helmont, deſſen (1648 publicirter) Ortus medicinae Van Helmon Anſichten.
erabezu die Behauptung enthält, bei jeder Veränderung finde Gährung
Statt: Docebo, omnem transmutationem formalem praesupponere fer-
mentum corruptivum. Auf Gährung beruhe die Bildung des Gaſes im
Magen, welches Aufſtoßen verurſacht, die anderen phyſiologiſchen Vorgänge
m Körper (Erzeugung des Blutes und anderer Säfte), die von ihm ge-
laubte wunderbare Entſtehung von Thieren (vergl. Theil I, Seite 118),
as Aufbrauſen von Alkalien und Säuren, und viele andere Erſcheinungen.
n Beziehung auf die geiſtige Gährung macht er aufmerkſam auf die dabei Beachtung bei der Gährung entwickelnde Gaſes.
attfindende Entwicklung eines Gaſes; er handelt davon unmittelbar nach
er Beſprechung, daß ein Gas bei der Verbrennung der Kohlen entſtehe,
ber ich finde keine Stelle bei ihm, worin er dieſe beiden Gaſe ausdrücklich
ls einerlei Körper bezeichnet. Die Benennung spiritus sylvestris geht bei
hm auf ſehr verſchiedene Gaſe (vergl. Theil I, Seite 121 f.); das bei dem
erbrennen von Kohlen entſtehende Gas nennt er ſpecieller gas carbonum,
as bei der Weingährung ſich entwickelnde gas vinorum. Dagegen macht
r die richtige Bemerkung, bei der (geiſtigen) Gährung werde etwas ver-
üchtigt, was ohne Gährung ſich als Kohle zeigen könne (fermentum vola-
ilizat, quod alias in carbonem mutatur); beſtimmt erklärt er, das gas
inorum ſei von dem Weingeiſt gänzlich verſchieden; er ſelbſt habe früher,
utoritate scriptorum ignorantum delusus, an die Identität beider Körper
eglaubt, aber er habe ſich durch Experimente von der Verſchiedenheit der-
elben überzeugt. Er drückt ſich, aber undeutlich, ſo über die Gährung aus,

Gährung. als ob aus dem Ferment in die gährungsfähige Maſſe etwas einem Samen Vergleichbares übergehe, in deſſen Entwicklung die Gährung beſtehe; imago fermenti impraegnat (die gährungsfähige) massam semine, iſt der Abſchnitt ſeines Werkes überſchrieben, wo er vorzüglich von der Gährung handelt.

Später, 1664, unterſuchte Wren das bei der Gährung ſich entwickelnde Gas, und fand, daß es, ähnlich dem aus Weinſteinſalz mit Säure gewonnenen, abſorbirbar durch Waſſer iſt (vergl. Theil III, Seite 180 f.). Weniger die Bildung eines Gaſes, als die Mitwirkung der atmoſphäriſchen Luft

ayow's Anſichten über die Mitwirkung der Luft bei Gährung und Fäulniß.

oder eines in derſelben enthaltenen Körpers berückſichtigte Mayow, welcher in ſeinem Tractate de Sal Nitro et Spiritu nitro-aëreo (1669; vergl. Theil III, Seite 191 ff.) auch über den Einfluß des von ihm in der Luft angenommenen ſalpeterartigen Beſtandtheiles auf die Gährung handelt. Seine Darſtellung wird dadurch undeutlich, daß er geiſtige Gährung, Eſſiggährung und Fäulniß in Eins zuſammenwirft, und was er in einer Beziehung Richtiges ſagt, iſt oft in anderer Hinſicht irrig. So meint er, bei jeder Gährung ſei die Mitwirkung der atmoſphäriſchen Luft, oder vielmehr des spiritus nitro-aëreus aus ihr, nothwendig, und ſtützt dieſe Behauptung auf Beobachtungen über die Fäulniß und die Mittel, dieſe abzuhalten. (Quando rerum corruptio a calido humidoque extraneis instituitur, motus intestinus a particulis nitro-aëreis ab aëre suggestis praecipue efficitur. — — Hinc ea, quae spiritum nitro-aëreum excludunt, res a corruptione vindicant; quae ratio est, quod vegetabilium fructus, ut etiam carnes butyro coopertae, a putredine diu praeserventur.)

Unterſcheidung der Fermentation und Effervescenz. — Sylvius de le Boë.

Auf die Unzuläſſigkeit der Anſicht, das Aufbrauſen der Säuren mit (kohlenſauren) Alkalien gehöre unter die Gährungserſcheinungen, machte zuerſt Sylvius de le Boë in ſeiner Disputatio de alimentorum fermentatione in ventriculo (1659) aufmerkſam, wo er behauptete, bei der eigentlichen Gährung gehe eine Zerlegung, bei der Effervescenz der Säuren und Alkalien aber eine Verbindung vor ſich. Effervescentia ex spiritus acidi et salis lixiviosi, aliusve subjecti cujusvis fixum salem concludentis, concursu orta toto caelo differt a fermentatione. Hujus namque finis est partium misti ad faciliorem sui segregationem dispositio per salini earundem vinculi dissolutionem; illius autem, spiritus acidi cum lixivioso sale coagulatio, aliove subjecto concentratio, adeoque cum ipsis conjunctio.

Die Nothwendigkeit dieſer Unterſcheidung ſah auch N. Lemery in ſe-

rem Cours de chymie (1675) ein, ob er gleich Fermentation und Effer- Gährung
vescenz manchmal noch verwechſelt. Nachdem er die letztere abgehandelt hat, N. Lemery's Ansichten
agt er: La fermentation qui arrive à la paste, au moust, et à toutes es autres choses semblables, est differente de celle dont nous venons le parler, en ce qu'elle est bien plus lente; elle est excitée par le sel acide naturel de ces substances, lequel se dégageant et s'exaltant par son mouvement, rarefie et éleve la partie grossière et huileuse qui s'oppose à son passage, d'où vient qu'on voit soulever la matière. La raison pour laquelle l'acide ne fait point fermenter les choses sulphureuses avec tant de bruit et tant de promptitude qu'il fait fermenter les alcali, c'est que les huiles sont composées de parties pliantes qui cédent à la pointe de l'acide, comme un morceau de laine ou de cotton céderoient à des aiguilles qu'on pousseroit dedans. Ainsi il me semble, qu'on pourroit admettre deux sortes de fermentation; une qui seroit de l'acide avec l'alcali, et on l'appelleroit effervescence, et l'autre qui seroit lors que l'acide rarefie peu à peu une matière molasse comme la paste, ou claire et sulphureuse comme le moust, le sydre et tous les autres sucs de plantes: on nommeroit cette dernière sorte, fermentation. Was nach Lemery's Meinung bei der geiſtigen Gährung eigentlich vorgeht, ergiebt ſich aus folgender Stelle. Er beſpricht, daß der ungegohrene Moſt nicht berauſche und bei der Deſtillation keinen Weingeiſt abgebe, was beides erſt nach vollendeter Gährung eintrete; pour expliquer cet effet, il faut sçavoir que le moust contient beaucoup de sel essentiel; ce sel comme volatil faisant effort dans la fermentation pour se détacher des parties huileuses par lesquelles il étoit comme lié, il les penétre, il les divise et il les écarte jusqu'à ce que par ses pointes subtiles et tranchantes il les ait rarefiées en esprit; cet éffort cause l'ébullition qui arrive au vin, et en même temps sa purification; car il en fait séparer et écarter les parties les plus grossières en forme d'écume, dont une portion s'attache et se petrifie aux côtez du tonneau, et l'autre se precipite au fond, c'est ce qu'on appelle le tartre et la lie. L'esprit inflammable du vin n'est donc autre chose qu'une huile exaltée par des sels. Nicht ſo richtig, als dieſes van Helmont gethan hatte, unterſchied Lemery das ſich bei der Gährung entwickelnde Gas von dem Weingeiſt, indem er beide mit demſelben Namen bezeichnet; was er esprit nennt, bedeutet oft richtig den letztren Körper, aber unrichtig wendet er es z. B. in folgender Stelle an:

Gährung. La fermentation est une ébulition faite par des esprits qui cherchent issuë pour sortir de quelque corps: car rencontrant des parties terrestres ou grossiers qui s'opposent à leur passage, ils font gonfler et rarefier la matière jusqu' à ce qu'ils en soient détachez.

ner's Anſichten. Becher hielt die Gährung für etwas der Verbrennung Aehnliches; wie bei der letzteren (vergl. Theil III, Seite 108), ſo finde auch bei der erſteren eine Zertheilung Statt. Auch er glaubte, bei der (geiſtigen) Gährung müſſe die Luft einwirken können; nur Süßes (Zuckerhaltiges) könne die (geiſtige) Gährung erleiden; der Weingeiſt entſtehe erſt durch die Gährung; die geiſtige wie die Eſſiggährung beruhe auf der Einwirkung ſalziger und ſchwefliger (brennbarer) Partikeln auf einander, und je nachdem die einen oder die anderen vorwalten, entſtehe Eſſig oder Alkohol (vergl. Seite 283); endlich meinte er, der Eſſig könne künſtlich wieder in Alkohol verwandelt werden, indem er das Aceton für identiſch mit Weingeiſt hielt. — Weitläufig handelt Becher über die Gährung in ſeiner Physica subterranea (1669). Er ſagt hier, die Fäulniß habe das mit der Gährung gemein, daß bei beiden Proceſſen eine Zertheilung (rarefactio) ſtatthabe, aber die erſtere bilde verſchlechterte, die letztere verbeſſerte Producte. Drei Arten der Gährung gebe es, intumefactio (Gasentwicklung, die bei dem Aufſchwellen kranker Thiere, bei der Vermiſchung von Alaunſolution mit Weinſteinſalz und in ähnlichen Fällen ſich zeige), proprie fermentatio (Gährung im engeren Sinne oder geiſtige Gährung) und acetificatio seu acescentia (Eſſiggährung). Die unverſehrten Trauben kommen nach ihm nicht in geiſtige Gährung, weil die Luft keinen Zutritt hat (doch giebt er zu, außer der Gährung an der Luft, der fermentatio aperta, gebe es auch eine fermentatio clausa, bei welcher in den Getränken ſich eine große Menge sylvestrium spirituum anhäufe). Die geiſtige Gährung werde augenblicklich gehemmt durch Zuſatz von Weinſteinſalz oder Weingeiſt in angemeſſener Menge. Weiter behauptete er, Wein könne bei völligem Abſchluß der Luft in Eſſig übergehen. Von ſeinen anderen weitläufigen Deductionen läßt ſich nicht wohl ein Auszug geben; doch will ich hier noch die conciſere Zuſammenfaſſung ſeiner Anſichten mittheilen, welche ſein Alphabetum minerale (1682) enthält: Sunt duae rarefactionis species, quibus natura ut duobus brachiis utitur: fermento nempe et igne, scilicet fermentatione et ustione sororibus germanis, utrisque naturae ancillis, summe necessariis. Fermentatio est particularum sulphurearum condensatarum elevatio, rare-

factio et extensio, mediante fermento et aëre. Ubi notandum: 1) Nihil in occluso fermentare. 2) Fermentationis finem esse acescentiam. 3) Nihil fermentare, quod non sit dulce. Acida enim, ut mala citrea, sal commune, nitrum non fermentantur. 4) Si fermentatio justo diutius continuet, elevari particulas salinas et praedominare sulphureis, fierique acetum. 5) Ante fermentationem non dari spiritum ardentem. 6) Reactione aceti spiritus, super quodam testaceo, condensari rursus particulas salinas, et prodire sulphureas; ut in mixto videmus, quod saccharum et spiritum ardentem Saturni improprie vocant. 7) Fermentatione finita tria resultant; nempe faeces, substantia media subacida, et spirituosa sulphurea inebrians. Gährung

Von beſonderer Wichtigkeit für die Geſchichte der Chemie ſind Willis' und Stahl's Anſichten über die Gährung, weil ſie (in der Ausbildung, die ihnen der Letztere gab) bis zum Sturze des phlogiſtiſchen Syſtems allgemein angenommen blieben, und weil ſich in ihnen Behauptungen finden, welche, in einer dem jetzigen Zuſtande der Wiſſenſchaft entſprechenden Weiſe, in neuerer Zeit wieder discutirt worden ſind. In Willis' und Stahl's Gährungstheorien iſt zuerſt der Satz deutlich ausgeſprochen, ein in Zerſetzung begriffener Körper könne dieſen Zuſtand auf einen anderen übertragen. In früheren Schriften wird zwar ſchon manchmal die Gährung als auf einer Bewegung beruhend bezeichnet, aber die genannten Chemiker nehmen zuerſt an, das Ferment befinde ſich in einer zerſetzenden Bewegung und trage dieſe auf den gährungsfähigen Körper über. Aufſtellung Anſicht, Gä beruhe auf Uebertragun Bewegun

Willis handelt über die Gährung in ſeiner Diatribe de fermentatione, welche zuſammen mit einer Diatribe de febribus 1659 publicirt wurde. Er behauptet darin, als die Elemente der Körper ſeien mit größter Wahrſcheinlichkeit spiritus, sulphur, sal, aqua et terra anzuſehen; ein Körper, welcher dieſe Elemente ſo enthalte, daß ſie darin zu mehreren näheren Beſtandtheilen vereinigt ſeien (ein aus heterogenen Beſtandtheilen zuſammengeſetzter Körper), könne ſich durch Gährung verändern, indem dieſe jene Elemente in Bewegung ſetze, aus den bisher beſtanden habenden Verbindungen herausbringe und zu neuen vereinige. Fermentatio est motus intestinus cujusvis corporis, cum tendentia ad perfectionem ejusdem corporis vel propter mutationem in aliud. Das Ferment ſei ein Körper, welcher in innerer Bewegung begriffen ſei, und es wirke auf den gährungsfähigen Körper, indem es dieſem ſeine Bewegung mittheile. Plures sunt modi quibus Willis' An

Gährung. fermentatio promovetur. Primus et praecipuus erit fermenti cujusdam corpori fermentando adjectio; cujus particulae cum prius sint in vigore et motu positae, alias in massa fermentanda otiosas et torpidas excuscitant, et in motum vindicant.

Stahl's Anſichten. Stahl hat ſeine Anſichten vorzüglich in ſeiner Zymotechnia fundamentalis (1697) ausgeſprochen; die wichtigſten Stellen werde ich nach der (1734 erſchienenen) deutſchen Ueberſetzung dieſer Schrift anführen. — Er behauptet, Gährung und Fäulniß ſeien analoge Vorgänge, und es laſſe ſich ſelbſt leicht darthun, daß die Gährung nur ein ſpecieller Fall der Fäulniß ſei. Er giebt folgende Beſchreibung der Gährung: »Die fermentation iſt eine, durch eine wäſſerichte Flüſſigkeit verurſachte zuſammenſtoßende und reibende Bewegung unzähliger, aus Salz, Oehl und Erde, zwar nicht aufs innigſte und allerfeſteſte, doch in gewiſſem Maaße mit einander verknüpfter Theilchen, wodurch die Verbindung ihrer Grundanfänge« (Elemente) »allmählig geſchwächt, ja in der That auseinandergeſetzt, und durch langwieriges Untereinandertreiben verdünnt, hingegen andere aufs neue zuſammenſtoßende Theilchen mit einander verwickelt, und in ſolcher Verwickelung theils außerhalb des flüſſigen Waſſers verſtoßen, theils aber in demſelben aufbehalten werden, welche jedoch aus ſelbigem ebenfalls abgeſondert oder abgezogen werden können. — Oder auch in weitläuftigerem Verſtande: Die fermentation iſt eine innerliche Bewegung, wodurch verſchiedene nicht allzu feſt verknüpfte Zuſammenſetzungen vermittelſt einer dahin dienlichen Feuchtigkeit ergriffen, und durch langwieriges Untereinandertreiben an einander gerieben und geſtoßen werden, weßfalls die Verknüpfung des gegenwärtigen Zuſammenhanges von einander geriſſen, die abgeriſſenen Theilchen aber durch das ſtete Reiben verdünnet und in eine neue und zwar ſtärkere Verbindung verſetzet werden«. Weiter wird von dem Subjecte der Fermentation, dem (gährungsfähigen) Körper gehandelt; es wird geſagt, er müſſe (aus Salz, Oel und Erde) zuſammengeſetzt ſein, und zwar wird angenommen, er beſtehe aus heterogenen kleinſten Theilchen (moleculis); als gährungsfähige Körper werden namentlich genannt die Zucker, Mehl und Milch enthaltenden. Später demonſtrirt er, daß die innere Bewegung in einem Körper dieſen verändern könne, und ſucht an Modellen zu beweiſen, wie die zuſammengeſetzten Molecüle eines Körpers durch einen äußeren Anſtoß in ihrer Lage verändert und ſelbſt zerlegt werden können. Seine Argumentation in einen kurzen Auszug zu bringen, habe ich vergeblich verſucht. Im Allge-

einen geht ſeine Anſicht dahin, bei der gährenden Bewegung werde der Gährung Stahl's Anſ
rſprüngliche in einem gewiſſen Verhältniß aus ſalzigen (ſauren), öligen rennbaren) und wäſſerigen Partikeln beſtehende Körper in mehrere andere ubſtanzen umgewandelt, welche dieſelben Beſtandtheile, aber in anderen erhältniſſen, enthalten; bei der geiſtigen Gährung bilde ſich eine Subſtanz, n welcher die brennbaren Partikeln vorwalten (Weingeiſt), bei der ſauren ährung vereinige ſich der Weingeiſt mit einem Ueberſchuß an Säure. Den eingeiſt ſelbſt betrachtete Stahl als nicht in dem gährungsfähigen Körper xiſtirend, ſondern als durch die Gährung neu gebildet. — (Dafür, daß Stahl die Uebertragung der zerſetzenden Bewegung von einem Körper auf nen anderen beſtimmt aufgefaßt hatte, mag als Beweis hier noch eine Stelle aus ſeinen Fundamentis Chymiae dogmatico-rationalis et experimentalis ſtehen, welche nebſt mehreren anderen zur Erläuterung ſeiner Anſichten über Gährung und Fäulniß der erwähnten Ueberſetzung ſeiner Zymotechnia beigefügt iſt: »Ein Körper, der in der Faulung begriffen iſt, bringet dem andern von der Faulung annoch befreyten, ſehr leichtlich die Verderbung zu Wege, ja es kann ein ſolcher, bereits in innerer Bewegung begriffener Körper einen andern annoch ruhigen, jedoch zu einer ſothanen Bewegung geneigten, ſehr leicht in eine ſolche innere Bewegung hineinreiſſen«.)

Stahl's Anhänger hielten lange an dieſer Theorie der Gährung feſt; r wurde, was Stahl als ölige Theile bezeichnet hatte, ſpäter immer als hlogiſton benannt (die Zymotechnia erſchien, wie erwähnt, 1697; den sdruck Phlogiſton führte Stahl's Specimen Becherianum 1702 in ufigeren Gebrauch ein). Kunkel ſcheint zwar nicht ganz einverſtanden t dieſen Anſichten geweſen zu ſein; Stahl's Zymotechnia kam mehrere hre vor ſeinem Tode heraus, und er kannte ſie auch wohl, als er in den ten Jahren ſeines Lebens das Laboratorium chymicum ſchrieb, aber er int darin, »daß bishero keiner gelebt, und noch zur Zeit nicht lebet, auch mmer kommen wird, der das Punctum Fermentationis recht accurat ffen ſollte«. Uebrigens erwähnt hier Kunkel noch, daß die Gährung ch Zuſatz von Säure, namentlich Schwefelſäure, oder Weingeiſt gehemmt rde. — Boerhave ſtimmt mit Stahl darin überein, daß er die Gäh- Boerhave's A ſichten.
ng als auf einer inneren Bewegung beruhend anſieht; er ſpricht in Hinſt auf dieſe Erſcheinung mehr von dem Effect als von dem Vorgang ſt. Seine Definition der Gährung iſt: Fermentationis nomine intelam motum intestinum, excitatum in Vegetabilibus, quo haec ita

Gährung. mutantur, ut liquor, in destillatione inde primo vi ignis assurgens, sit acer, aquae miscibilis, calidi aromatici saporis, in igne olei instar inflammabilis, tenuis, volatilis; vel acer, acidus, ignem exstinguens et flammam, minus volatilis, tenuis. Er unterſcheidet zwei Arten der Gährung, die geiſtige und die ſaure; er behauptet, wahre Gährung habe nur bei vegetabiliſchen Subſtanzen Statt, bei animaliſchen nur Fäulniß, welche indeß auch auf einer inneren Bewegung beruhe.

Erſt 1776 wagte ein Chemiker, Stahl's Anſichten über die Gährung offen zu beſtreiten. Für mehrere Körper, welche man früher als durch chemiſche Proceſſe neu erzeugt betrachtet hatte, ſuchte man damals zu zeigen, daß ſie dabei nur abgeſchieden werden; ſo wurde damals allgemein anerkannt, daß bei der Verbrennung der Pflanzen das in der Aſche ſich findende Alkali

Wiegleb's Anſichten. nicht neu gebildet, ſondern nur abgeſchieden wird. Wiegleb nahm an der Entſcheidung dieſes Gegenſtandes thätigen Antheil (vergl. Theil III, Seite 49), und der Erfolg, deſſen er ſich dabei erfreute, mag ihn veranlaßt haben, ähnliche Behauptungen in Beziehung auf die Gährung aufzuſtellen. In ſeinem »Neuen Begriff von der Gährung und den ihr unterwürfigen Körpern« (1776) ſuchte er die Anſicht durchzuführen, Weingeiſt und Eſſigſäure ſeien in den gährungsfähigen Körpern ſchon gebildet, als nähere Beſtandtheile, aber in feſter Verbindung, enthalten, und bei der Gährung werden ſie nur abgeſchieden. Gren und beſonders Weſtrumb ſuchten ihn zu widerlegen, der Letztere durch Verſuche, wonach aus ungegohrenen Flüſſigkeiten durch Deſtillation für ſich kein Weingeiſt und durch Deſtillation mit Salpeterſäure Nichts, was dem Salpeteräther ähnlich ſei, erhalten werde.

Wiegleb's Theorie fand keine Unterſtützung. Dagegen richtete ſich zu jener Zeit die Aufmerkſamkeit der Chemiker mehr auf die Gasentwicklung, welche bei der geiſtigen Gährung ſtatthat. Mac-Bride hatte in ſeinen Experimental Essays (1764) gezeigt, daß bei der Gährung und der Fäulniß das Gas ſich entwickelt, welches Black als fixe Luft genauer kennen gelehrt hatte. Cavendiſh beſtimmte 1766, daß Zucker bei der geiſtigen Gährung 57 Procent (richtiger iſt 51 Procent) fixe Luft liefere, welche mit der aus Marmor zu erhaltenden identiſch ſei.

Lavoiſier's Anſichten der Antiphlogiſtiker über die Gährung. — Lavoiſier's Erklärung derſelben. Lavoiſier ſtürzte bei ſeiner Reform der chemiſchen Theorie auch die Anſichten Stahl's über die Gährung; ſeine eigene Meinung, welche ſich auf die neu gewonnene Erkenntniß der Elementarbeſtandtheile in den vege-

tabiliſchen Verbindungen ſtützte, publicirte er in ſeinem Traité élémentaire de chymie (1789). Seine Erklärung iſt merkwürdig, weil ſie durchweg auf Annahmen von Quantitätsverhältniſſen beruht, die alle irrig ſind, ohne daß die daraus gefolgerte Anſicht in gleichem Grade irrig wäre. Der abſolute Alkohol war damals noch nicht bekannt, für die quantitative Zuſammenſetzung des Zuckers, der Eſſigſäure u. ſ. w. wurden ganz unrichtige Zahlen angenommen. Widerſprüche in der Erklärung fehlen nicht; ſo giebt Lavoiſier an, die entwickelte Kohlenſäure, deren Gewicht er beſtimmte, enthalte ſehr viel Waſſer; aber in der Berechnung findet ſich dieſelbe Quantität Kohlenſäure als waſſerfreie. Seine Berechnung iſt, mit möglichſter Vereinfachung der bis auf Grane angegebenen Verhältniſſe:

Anſichten der phlogiſtiker i Gährung. – voiſier's Erk derſelbe

95,9 Pfund (kryſtalliſirter Rohr-) Zucker beſtehen aus 26,8 C; 7,7 H; 61,4 O.

und ſollen nach einem Verſuche folgende Zerſetzungsproducte ergeben haben:

57,7 Pfund Alkohol, welche beſtehen aus 16,7 C; 9,6 H; 31,4 O.
35,3 Pfund Kohlenſäure, welche beſtehen aus 9,9 C; 25,4 O.
2,5 Pfund Eſſigſäure, welche beſtehen aus 0,6 C; 0,2 H; 1,7 O.

(Der wahre Vorgang iſt:

95,9 Pfund (kryſtalliſirter Rohr-) Zucker beſtehen aus 40,4 C; 6,1 H; 49,4 O.

und geben bei der Gährung:

51,6 Pfund Alkohol, welche beſtehen aus 26,9 C; 6,7 H; 18,0 O.
49,4 Pfund Kohlenſäure, welche beſtehen aus 13,5 C; 35,9 O.)

Lavoiſier meint nun, bei Vergleichung dieſer Quantitäten ſehe man, daß der Gehalt des Zuckers an Kohlenſtoff, Waſſerſtoff und Sauerſtoff hinreiche, allen Alkohol, alle Kohlenſäure und alle Eſſigſäure, welche bei der Gährung entſtehen, zu bilden; es ſei nicht nöthig anzunehmen, daß Waſſer dabei zerſetzt werde; man müſſe denn glauben, Waſſerſtoff und Sauerſtoff ſeien ſchon im Zucker als Waſſer enthalten. (In Beziehung auf die Eſſiggährung bemerkt Lavoiſier ſpäter, wo er dieſe Erſcheinung abhandelt, richtig, hierbei trete Sauerſtoff aus der Luft zu.) Nach ihm beſteht die Weingährung darin, daß der Zucker, ein Oxyd, in zwei Theile getrennt werde; der darin enthaltene Sauerſtoff verbinde ſich mit einem Theile des Kohlenſtoffes und bilde Kohlenſäure; der andere Theil des Kohlenſtoffes verbinde ſich mit dem Waſſerſtoff, um eine brennbare Subſtanz, den Alkohol, zu erzeugen, ſo daß, wenn es möglich wäre, die Kohlenſäure mit dem Alkohol zu verbinden, wieder Zucker entſtehen müßte. Doch macht er noch einmal darauf aufmerkſam, daß der Alkohol auch Sauerſtoff enthalte, und dieſem Sauerſtoffgehalt ſchreibt er es zu, daß der Alkohol mit Waſſer miſchbar ſei.

Gährung. ihre Anſichten.

Wir können hier die ausführlichere Geſchichte der Anſichten über die geiſtige Gährung ſchließen, da mit Lavoiſier's Behandlung dieſes Gegenſtandes die Unterſuchung darüber den Charakter annimmt, welchen ſie jetzt noch hat, und da es nicht in unſerem Plane liegt, die neueren Arbeiten hier vollſtändiger anzuführen. Nur der ſpäteren Meinungen wäre hier noch kurz zu erwähnen, welche Lavoiſier's Anſicht entgegenſtanden und jetzt nicht mehr beachtet werden. Es gehören dahin namentlich mehrere Behauptungen Fabbroni's, welche er in ſeiner Schrift dell' arte di fare il vino (die 1785 einen von der ökonomiſchen Geſellſchaft zu Florenz über dieſen Gegenſtand ausgeſetzten Preis erwarb, und 1787 publicirt wurde) und in einer 1799 auszugsweiſe bekannt gewordenen Abhandlung aufſtellte. Er meinte, daß in dem gegohrenen Weine der Weingeiſt noch nicht fertig gebildet ſei, wenigſtens nicht als weſentlicher Beſtandtheil, ſondern er entſtehe erſt bei der Deſtillation des Weines. Dieſe Behauptung ſtützte er darauf, daß die alkoholiſche Flüſſigkeit, die man bei der Deſtillation des Weines erhalte, mit dem Rückſtande vermiſcht eine andere Flüſſigkeit bilde, als der urſprüngliche Wein geweſen ſei; daß der dem Weine zugeſetzte Weingeiſt bei einer niedrigeren Temperatur davon abdeſtillirt werden könne, als der, welchen der Wein ſelbſt bei dem Deſtilliren bilde; und endlich, daß man aus Wein durch Zuſatz von kohlenſaurem Kali keinen Alkohol abſcheiden könne, außer aus altem Wein, und da nur wenig. Auch Berthollet äußerte ſich in ſeiner Statique chymique (1803) in dieſem Sinne, und meinte, der Alkohol habe in dem Weine noch keine iſolirte Exiſtenz, ſondern dieſer ſei, abgeſehen von dem Weinſtein und darin enthaltenen Säuren, ein homogener Körper, aus welchem ſich erſt bei dem Erhitzen Weingeiſt bilde. Brande (1811) und Gay-Luſſac (1813) bewieſen hiergegen die Präexiſtenz des Alkohols in dem Weine vor der Gährung. Früher hatte Fabbroni geglaubt, die Weingährung beruhe auf der Einwirkung von Pflanzenſäuren auf den Zucker des Moſtes. Später betrachtete er als das Ferment bei der Weingährung eine vegetabiliſch-animaliſche Materie (den Kleber), meinte aber, die Gährungsproducte ſtammen nicht allein von dem Zucker, ſondern auch weſentlich von dem Ferment; der Kohlenſtoff des Klebers liefere mit dem Sauerſtoff des Zuckers die Kohlenſäure und der desoxydirte Zucker bilde mit dem Waſſerſtoff und dem Stickſtoff des Klebers den Wein. Die ſchon von Lavoiſier ausgeſprochene Anſicht, daß die bei der geiſtigen Gährung auftretenden Producte weſentlich nur aus den Be-

ſtandtheilen des Zuckers gebildet werden, vertheidigten zunächſt wieder Gay-Luſſac und Döbereiner.

Aether. Bekanntwerd ſeiner Darſtell mittelſt Schw ſäure.

Ueber die Entdeckung des Aethers findet man ſehr verſchiedene Angaben; bald ſoll Raymund Lull im 13., bald Baſilius Valentinus im 15., bald Valerius Cordus im 16., bald Frobenius im 17. Jahrhundert ihn entdeckt haben. Es läßt ſich nicht leugnen, daß höchſt wahrſcheinlich Raymund Lull bereits Weingeiſt mit Schwefelſäure behandelt hat, aber des Aethers geſchieht doch bei ihm keine irgend deutliche Erwähnung. In ſeiner Epistola accurtationis lapidis benedicti, welche er an den König Robert von Schottland ſchrieb, ſagt er: Habeas vitrioli bene lucidi, et optimi cinnabrii in aequali pondere, et insimul miscendo optime tere, et in sole desicca sic, quod tibi videatur, quod tota aquositas exibit, sic exiverit. Tunc projice intus aquam tuam (Weingeiſt, von deſſen Bereitung er vorher geſprochen hat) et distilla lento igne in principio, et in fine forti, ut moris est in aqua philosophorum acuta, et tunc spiritus quintae essentiae vitrioli et cinnabrii, quae principaliter constituunt lapidem mineralem, miscentur et conjungentur cum spiritu quintae essentiae aquae ardentis, qui spiritus est anima lapidis vegetabilis, ut tibi notum est. Et hoc continua usque ad decem vices, puta a quinta incipiendo. Et sic cum istis corporibus continua distillationes quinquies. Dieſe letzteren Angaben ſcheinen mir bedeuten zu ſollen, man ſolle die Deſtillation immer wieder mit neuen Materialien wiederholen, nicht aber, man ſolle das Deſtillat der erſten Operation wieder deſtilliren; Lull konnte nach dieſen Angaben eine Miſchung erhalten, worin ſich Weingeiſt und Schwefelſäure befanden, aber keine Ausſage findet ſich bei ihm, die zunächſt auf Aether hinwieſe. Auch bei Baſilius Valentinus kommen Stellen vor, welche zeigen, daß er Weingeiſt mit Schwefelſäure behandelte, meiſt mit Zuſatz noch anderer Subſtanzen. In ſeiner »Wiederholung des großen Steins der uralten Weiſen« wird das Vitriolöl als rother Spiritus aus dem Vitriol bezeichnet; weiter heißt es: »So das Gold im Geiſt des gemeinen Saltzes zerbrochen und geiſtlich gemachet wird, durch die Diſtillirung, und ſein Schwefel ihm benommen, und dem rothen Spiritu nach ſeinem gewiſſen Gewichte zugefügt wird, daß er ſich ſolviren möge,

Aether. Bekanntwerden der Darſtellung mit Schwefelſäure.

alsdann putrificiret eine Zeitlang mit Spiritu vini ihm zugeſetzt, weiter digerirt gelinde, und ſo öfter davon abgezogen, bis nichts mehr im Grunde bleibet, ſo kannſt du ein aurum potabile machen. Merck aber, daß der rothe spiritus von ſeiner Schärfe muß corrigiret und in eine Süße gebracht werden, ſubtil durchdringend, liebliches Geſchmacks und an Geruch wohlriechend.« In ſeiner »Offenbarung der verborgenen Handgriffe« lehrt er die Bereitung des Vitriolöls, und ſagt dann: »Dieſes Oels nimm ein Mark, geuß darzu zehn Loth spiritus vini, der aufs höchſte iſt gebracht worden, und diſtillire es durch eine gläſerne Retorte zuſammen herüber, wenn das geſchehen, ſo geuß neuen spiritum vini darzu, auch zehen Loth, und diſtilliers wohl vermacht herüber, das thue auch zum dritten mahl, alſo bei dreißig Loth spiritus vini zu einer Mark Oels kommen«. Von dem Deſtillat ſagt er nichts; als Reſultat der Arbeit ſoll ein »praeparirtes Oel« herauskommen, womit er nur den Rückſtand gemeint zu haben ſcheint. Von dieſen Stellen wurde namentlich die erſtere zum Beweiſe angeführt, daß ſchon Baſilius etwas über den Aether gekannt habe. — Eine Miſchung von Weingeiſt und Aether war vielleicht die Arznei, welche Paracelſus unter dem Namen des spiritus vitrioli ant-epileptici anpries, und die er in ſeinem Tractat von natürlichen Dingen alſo machen lehrt: »So iſt das mein Proceß, daß der spiritus vini werde in dem Vitriol imbibirt, nachfolgend destillirt, wie ich angezeigt habe, von den feuchten und trocknen spiritibus«. Wie ſeine Anhänger dieſe Stelle ſpäter auslegten, ergiebt ſich aus Pezoldt's unten anzuführender Bereitung der genannten Paracelſiſchen Arznei.

Eine beſtimmtere Kenntniß des Aethers veranlaßte indeß zuerſt Valerius Cordus, ein deutſcher Arzt, welcher 1544 auf einer Reiſe in Italien ſtarb. Die Vorſchrift zur Bereitung des Aethers veröffentlichte nach deſſelben hinterlaſſenen Papieren Conrad Geßner, in dem Thesauro Euonymi de remediis secretis (1552) und in einer Abhandlung de artificiosis extractionibus, de destillatione oleorum, de destillatione olei chalcanthi (1561); ſie wurde in die ſpäteren Ausgaben der von Valerius Cordus auf Verlangen des Nürnberger Rathes ausgearbeiteten (1535 zuerſt publicirten) erſten deutſchen geſetzlichen Pharmakopöe, des Dispensatorii pharmacorum omnium, eingeſchaltet. Hiernach ſollen gleiche Theile dreimal rectificirten Weingeiſtes und Vitriolöles während zweier Monate digerirt, und dann im Waſſer- und Aſchenbade abdeſtillirt werden; das

Aether. Bekanntwerden ſeiner Darſtellung mittelſt Schwefelſäure.

deſtillat beſtehe aus zwei Flüſſigkeiten, deren obere abgeſondert und als das leum vitrioli dulce verum aufbewahrt werden ſoll. Es erwähnten zwar ältere mehrere Chemiker dieſes Präparats, z. B. Libavius in ſeiner Alchymia (1595; Spiritus vitrioli acidus vel oleum colcotarinum figitur am vini spiritu, crebro circulando et abstrahendo donec in dulce leum mutetur), Oswald Croll in ſeiner Basilica chymica (1608), Willis in ſeiner Pharmaceutice rationalis (1675; Quod in spiritu vini ars sulphurea a spirituosa distincta fuerit, hoc experimento didici: lec. spiritus vitrioli [Vitriolſäure] acerrimi ℥ß., spiritus vini rectificati ℥j.; misce in retorta vitrea et destilla in furno arenae, donec liquore [qui primo homogeneus videtur] avocato, crassamentum nigrum copiosum in fundo remaneat; spiritus hic capiti mortuo reaffundatur et duabus vel tribus cohobiis destillatio repetatur; demum habebis duos distinctos liquores immiscibiles, videlicet unum acido-spirituosum inferius subsidentem, et alterum limpidissime oleosum, supernatantem, qui procul dubio vini pars sulphurea pura putaque est, separata et per se manens, dum pars spirituosa sali acido connubit; am Rande wird die ölartige [mit Waſſer nicht miſchbare] Flüſſigkeit als sulphur sive oleum vini bezeichnet) u. A.; aber bald verlor ſich die Kenntniß deſſelben faſt gänzlich, ſo daß Stahl in ſeiner Dissertatio de elogiis vitrioli (1716) meinte, es könne ſich gewiß Niemand rühmen, ein ſüßes Oel aus Vitriolſäure darzuſtellen, womit ſich doch Paracelſus ſo ſehr gebrüſtet habe. Wenig trug auch zur chemiſchen Kenntniß des Aethers die Verbreitung ſeiner Miſchung mit Weingeiſt bei (ein »Unterricht vom Gebrauch des Balsami liquidi und liquoris anodyni mineralis« erſchien ſchon 1706), die zuerſt ein Haller Apotheker Martmeyer unter dem letzteren der eben angeführten Namen oder als Panacea vitrioli verkaufte, und welche auf Fr. Hoffmann's Empfehlung und unter ſeinem Namen (liquor anodynus Hoffmanni oder Hoffmann'ſche Tropfen) viel gebraucht wurde. Die Bereitung dieſer Arznei blieb nämlich längere Zeit Geheimniß; wenig beachtet wurde die Vorſchrift, welche L. F. Pezoldt 1719 in den Ephemeriden der deutſchen Naturforſcher für die Darſtellung des spiritus vitrioli antepileptici Paracelsi et peculiaris sulphuris vitrioli anodyni gab. Paracelſus' oben angegebene Vorſchrift lehrte dieſer ſo aus: Man ſolle calcinirten Vitriol mit Weingeiſt tränken, und dann deſtilliren, zuerſt gehe der Weingeiſt, dann die Schwefelſäure über; es verbreite ſich dabei ein ſchwefliger Geruch; das Deſtillat ſolle man

Aether. Bekanntwerden einer Darſtellung mittelſt Schwefelſäure.

mit dem dritten Theile des rückſtändigen Colcothars nochmals deſtilliren; hac encheiresi impetratur spiritus volatilis penetrans, odore grato vinum malvaticum vel hispanicum aemulans.

Eine genauere Kenntniß des Aethers wurde aber erſt dann wieder erlangt, als man ihn iſolirt und nicht mit Weingeiſt vermengt darſtellte, und als charakteriſtiſches Kennzeichen beobachtete, daß er ſich nicht mit Waſſer miſcht. Es lenkte ſich die Aufmerkſamkeit der Chemiker beſonders wieder auf dies Präparat, als in den Philosophical Transactions für 1730 ein Aufſatz von Auguſt Siegmund Frobenius (of a Spiritus aethereus) erſchien, in welchem die Eigenſchaften eines ätheriſchen Körpers angerühmt wurden, ohne daß über die Bereitung des letzteren etwas mitgetheilt worden wäre. Es wird hier geſagt, der ätheriſche Körper verfliege an der Luft, aber unter der Glocke der Luftpumpe erhalte er ſich und bilde keine Blaſen; auf die Haut gebracht, verurſache er Kälte; er brenne auf Waſſer; er löſe vegetabiliſche und animaliſche Stoffe, und ziehe das Gold aus der Goldauflöſung an ſich; er ſei nicht corroſiviſch, miſche ſich nicht mit ſauren noch mit alkaliſchen Flüſſigkeiten, und ſei die leichteſte aller Flüſſigkeiten. — Gewiß iſt, daß der Verfaſſer dieſes Aufſatzes ein Deutſcher war; Einige behaupten, der Name Frobenius ſei nur ein angenommener geweſen, aber dies ſcheint nicht der Fall zu ſein, da der fragliche Chemiker unter dieſem Namen mit mehreren anderen Gelehrten, namentlich mit St. F. Geoffroy, in Correſpondenz ſtand, und der Familienname Frobenius in Deutſchland vor jener Zeit vorkommt (es gab mehrere Gelehrte dieſes Namens). In einer Nachſchrift zu Frobenius' Aufſatz gab Hanckwitz einige Aufklärung über die Bereitung des Aethers; es ſcheint hiernach, als ob Frobenius ſeinen Aether in Hanckwitz' Laboratorium bereitet habe, und zwar nach Angaben Newton's (dieſer war 1727 geſtorben), welche Hanckwitz zur Diſpoſition ſtanden. Der Letztere ſagt nämlich, als Frobenius in ſeinem Laboratorium mit der Darſtellung des Aethers beſchäftigt geweſen ſei, habe er wiſſen wollen, was Newton darüber geſagt habe, und es habe ſich gefunden, daß dieſer Schwefelſäure und Weingeiſt angewandt habe. Doch weiche der ätheriſche Weingeiſt Frobenius' von dem Newton's hinſichtlich der Darſtellung ab. Dieſer werde aus gleichen Theilen nach dem Maaß und nicht nach dem Gewicht bereitet; die obere Schicht werde von der unteren nicht brennbaren durch einen Trichter getrennt; die letztere weggeworfen, die erſtere bei gelinder Wärme aus einer Retorte deſtillirt, und

zu dem Deſtillat Alkali geſetzt, wo der Aether oben aufſchwimme. Frobenius ſelbſt that Alles, was er konnte, um die Bereitungsmethode des Aethers geheim zu halten, aus deſſen Verkauf er und Hanckwitz ein Gewerbe machten; ſo ſchickte er 1730 vier Fläſchchen davon an St. F. Geoffroy, und legte ein kurzes Manuſcript bei, worin er die Eigenſchaften des neuen Körpers rühmte, und wo er am Schluß über die Bereitung deſſelben ſagte: Paratur ex sale volatili urinoso, plantarum phlogisto, aceto valde subtili, per summam fermentationem cunctis subtilissime resolutis et unitis. — Als Frobenius der Londoner Royal Society ſeine erſte Mittheilung (1730) über den Aether gemacht hatte, war von ihm auch eine Beſchreibung ſeines Darſtellungsverfahrens beigelegt worden, die man aber ſeinem Verlangen gemäß nicht publicirte; es geſchah dies nach ſeinem Tode in den Philosophical Transactions für 1741 durch Cromwell Mortimer. Zu jener Zeit ſtellte Frobenius den Aether dar, indem er gleiche Theile Vitriolöl und höchſtrectificirten Weingeiſt allmälig in einer gläſernen Retorte miſchte, und bei gelinder Wärme (während dreier Tage) überdeſtillirte. Das Deſtillat ſollte ſo oft wieder zurückgegoſſen und auf's Neue deſtillirt werden, bis die Flüſſigkeit in der Vorlage in zwei Schichten getheilt erſcheine. So weit, ſagte er, ſei der Proceß auch Newton bekannt geweſen. Im Jahre 1740 legte er bei der Societät noch zwei Vorſchriften zur Bereitung des Aethers nieder. Nach der zuletzt übergebenen ſollen gleiche Gewichte Vitriolöl und Alkohol gemiſcht und ſo langſam deſtillirt werden, daß man zwiſchen je zwei fallenden Tropfen des Deſtillates 5 oder 6 zählen könne. Die Vorlage müſſe gewechſelt werden, ſo bald ſich der dem Majoran ähnliche Geruch in einen ſauren verwandle. Wenn der Aether übergegangen, und die Retorte erkaltet ſei, ſo könne man zu dem Rückſtande die Hälfte des urſprünglich angewandten Weingeiſtes zuſetzen, und wieder deſtilliren, und damit ſo lange fortfahren, als man noch Aether erhalte, und bis der Rückſtand in der Retorte ganz zu Kohle geworden ſei. Dem abgeſchiedenen Aether ſolle man flüchtiges Laugenſalz zuſetzen, bis kein Aufbrauſen mehr erfolge, und dann im Waſſerbade rectificiren.

Aether. Bekanntwerden ſeiner Darſtellungsmittelſt Schwefelſäure.

Zu der Zeit, wo dieſe letztere Veröffentlichung Statt hatte, war übrigens die Bereitung des Aethers ſchon ziemlich allgemein bekannt. Bald nach dem Erſcheinen der erſten Aufſätze von Frobenius und Hanckwitz (1730) beſchäftigten ſich damit in Deutſchland Stahl (in ſeinen Experimentis, observationibus et animadversionibus CCC, 1731), Fr. Hoffmann (in einer

Aether. Kommt zuerſt bei Darſtellung mit Schwefelſäure.

Diatribe de acido vitrioli vinoso, 1732) und Pott (in einer Dissertatio de acido vitrioli vinoso, 1732). Sie beſchrieben die Erſcheinungen, welche ſich bei der Darſtellung dieſes Präparates ereignen, genauer; Hoffmann rieth, den Aether zu weiterer Reinigung von anhängender Säure über Alkali zu rectificiren, Pott, das Deſtillat zu fractioniren, damit nicht der zuerſt übergehende Spiritus von dem ſpäter ſich bildenden Aether auflöſe. In Frankreich beſchäftigten ſich zunächſt damit Duhamel und Groſſe (ihre Abhandlung findet ſich in den Pariſer Memoiren für 1734). Irregeführt durch die myſteriöſen Angaben Frobenius', verſuchten ſie zuerſt den Aether aus ätheriſchen Oelen darzuſtellen; ihrer Angabe nach ſollte man es für unmöglich halten, daß man nach den früheren Nachrichten hätte vermuthen können, der Aether werde aus Weingeiſt und Vitriolöl dargeſtellt, und Groſſe und St. F. Geoffroy werden als die Chemiker genannt, welche ganz ſelbſtſtändig auf die Idee gerathen wären, der Aether möge ſich wohl aus Alkohol und Vitriolöl bereiten laſſen. Groſſe wandte, um den Aether aus dem Deſtillat vollſtändiger zu gewinnen, einen Zuſatz von Waſſer an und rectificirte bei gelinder Wärme, was ſich hier abſchied. Auch Hellot arbeitete über dieſen Gegenſtand, und publicirte in den Pariſer Memoiren für 1739 eine Abhandlung darüber. Sehr vollſtändig handelte über die Darſtellung des Aethers Baumé in ſeiner Dissertation sur l'éther (1757). Daß dieſer Körper in 10 Theilen Waſſer auflöslich iſt, wurde 1758 durch den Grafen von Lauraguais bekannt. Daß man den Rückſtand von der Aetherbereitung zur Aetherificirung von friſchem Weingeiſt benutzen könne (was ſchon Frobenius gewußt hatte, und was in Deutſchland inzwiſchen von mehreren Chemikern vorgeſchrieben worden war), zeigte beſonders Cadet 1774; die Einführung dieſer Methode erniedrigte den Preis des Aethers bedeutend (in einer Discuſſion zwiſchen Cadet und Baumé, welcher Letztere des Erſteren Darſtellungsart kritiſirte, gab jener an, Baumé verkaufe die Unze Aether zu 12 Livres, er zu 40 Sous). — Ganz reinen Aether, durch die Anwendung von Chlorcalcium, darzuſtellen, lehrte Lowitz 1796.

Benennungen.

Der Aether heißt bei Valerius Cordus und den nächſtlebenden Chemikern oleum vitrioli dulce, bei Willis oleum oder sulphur vini, bei Fr. Hoffmann, Pott u. A. acidum vitriolicum vinosum; Hoffmann erklärte ſich auch mit der Benennung spiritus vini vitriolatus einverſtanden — Die Benennung Aether findet ſich ſchon ziemlich frühe in chemiſchen

Aether. Benennung

Schriften; nach der älteren Anſicht über das Weltgebäude iſt die Atmoſphäre von einer noch feineren Flüſſigkeit, als die Luft, von dem Aether, umgeben; daher die Bezeichnung Aether für jede ſehr durchdringende leichtflüchtige (nach oben ſtrebende) Subſtanz, namentlich den ſtarken Weingeiſt. So wird in Cardanus' Opusculis artem medicam exercentibus utilissimis (1559) ein ſiebenmal rectificirter Weingeiſt als Aether bezeichnet, und Libavius ſagt in ſeiner Alchymia (1595), man ſolle den Weingeiſt rectificiren, donec aetheris purissimi instar pelluceat. Dieſe Benennung in der jetzt gebräuchlichen Bedeutung zu brauchen, gab zuerſt Frobenius (1730) Anlaß, welcher den Aether spiritus aethereus nannte. Schon um 1734 war dafür die kürzere Bezeichnung Aether im Gebrauch, zunächſt in Frankreich; oft wurde damals auch die fragliche Subſtanz als liquor oder aether Frobenii bezeichnet. — Die Bezeichnung Naphtha (welche eigentlich auf Steinöl geht) wurde um dieſelbe Zeit auch dem Aether, ſeiner Leichtentzündlichkeit wegen, beigelegt. Als man noch andere Aetherarten kennen lernte, wurde der mittelſt Schwefelſäure dargeſtellte als Vitriol- oder Schwefeläther oder Vitriol- oder Schwefelnaphtha bezeichnet.

Darſtellung Aethers mit anderer Subſtanzen.

Die Einwirkung der Phosphorſäure auf den Weingeiſt unterſuchte ſchon Scheele; in ſeiner in den Schriften der Stockholmer Akademie für 1782 erſchienenen Abhandlung über den Aether ſagt er, daß die Phosphorſäure mit Weingeiſt keinen Aether bilde. Lavoiſier bemerkte in ſeiner zweiten Abhandlung über die Verbindungen der Phosphorſäure (welche in den 1784 publicirten Schriften der Pariſer Akademie für 1781 enthalten iſt), bei der Deſtillation der Phosphorſäure mit Alkohol habe er zuweilen einen Aethergeruch wahrgenommen, ohne daß er indeß jemals auf dieſe Art einen einzigen Tropfen Aether für ſich habe darſtellen können. Ebenſo behauptete Cornette, in den (1785 publicirten) Schriften derſelben Akademie für 1782, durch öfteres Abziehen des Alkohols über Phosphorſäure erhalte man einen dem Aether näher kommenden Geiſt. Weſtrumb verſuchte 1783, Phosphorſäure und Braunſtein auf Weingeiſt einwirken zu laſſen, und gab an, eine geiſtige Flüſſigkeit von verändertem Geruche, aber keinen Aether erhalten zu haben. Man glaubte damals allgemein, wenn es gelinge, mit Phosphorſäure einen Aether darzuſtellen, ſo müſſe dieſer Phosphorſäure in ſich enthalten, wie man ja damals in jedem Aether einen Gehalt an der Säure, mittelſt deren er bereitet worden, annahm; in der That hatte Guyton de

Darſtellung des Aethers mittelſt anderer Subſtanzen, als Schwefelſäure.

Morveau in ſeinen Elemens de chymie (1778) behauptet, bei der Deſtillation von Phosphorſäure mit Weingeiſt werde ein Theil der erſteren mitverflüchtigt. Der Apotheker Boudet zu Paris gab 1800 an, das bei der Erhitzung von Phosphorſäure und Weingeiſt ſpäter übergehende Deſtillat liefere bei der Rectification eine Flüſſigkeit, welche ſich nicht vollſtändig mit Waſſer miſche und ein wahrer Aether ſei. Ueberzeugender bewies Boullay 1807, daß ſich ein Aether bildet, wenn man Weingeiſt allmälig zu erhitzter Phosphorſäure treten läßt; er glaubte, unter allen Aetherarten komme der ſo dargeſtellte dem Schwefeläther am nächſten, und Fourcroy und Vauquelin, welche von dem Pariſer Inſtitute zur Berichterſtattung über dieſen Gegenſtand aufgefordert worden waren, erkannten Boullay's Phosphoräther und den Schwefeläther als identiſch. 1811 entdeckte Boullay die Darſtellung des Aethers mittelſt Arſenikſäure, die mittelſt Fluorborongas Desfoſſes 1821, nachdem ſchon Gay-Luſſac und Thénard in ihren Recherches physico-chimiques (1811) die Möglichkeit dieſer Bildung bei der Erkenntniß, daß das Fluorborongas in Berührung mit organiſchen Materien Waſſerſtoff und Sauerſtoff aus dieſen zu Waſſer zuſammentreten laſſe, vorausgeſagt hatten. Die Umwandlung des Alkohols in Aether durch Chlorzink entdeckte Maſſon 1838.

Ehe wir über die früheren Anſichten hinſichtlich der Entſtehung und der Conſtitution des Aethers berichten können, müſſen wir noch die Bekanntwerdung einiger anderen Aetherarten betrachten. Früher betrachtete man alle Aether, aus welcher Säure mit Alkohol ſie auch dargeſtellt ſein mochten, als analoge Körper; wir müſſen deshalb die Anſichten über den eigentlichen Aether und über die zuſammengeſetzten Aetherarten in dem Folgenden in Einem Zuſammenhange beſprechen.

Salpeteräther.

Als den erſten Entdecker des Salpeteräthers findet man häufig Raymund Lull genannt, und zum Beweiſe wird ſich auf eine Stelle in ſeinen Experimentis bezogen, wo er die Vorſchrift giebt, gleiche Gewichtstheile calcinirten Vitriol, Salpeter und entwäſſerten Alaun mit halb ſo viel calcinirtem Weinſtein und Zinnober zu miſchen, und mit Weinſtein zu deſtilliren; bei dem Deſtilliren ſoll erſt ſchwache, dann allmälig immer ſtärkere Hitze gegeben werden; das Deſtillat ſoll noch einmal über dieſelben feſten Subſtanzen abgezogen, und dies Verfahren einigemal wiederholt werden.

Habebis aquam mineralem physicam, meint Lull, sive menstruum foe- Salpeteräth
tens cum sua forma; haec aqua potestatem habet calcinandi, ac eodem tempore solvendi omnia metalla, cum conservatione formae vegetativae. Von etwas, was Salpeteräther ſein könnte, iſt hier keine Rede. Daß Salpeterſäure ſich mit Weingeiſt heftig erhitzt, wußte zwar Lull, aber den Salpeteräther, der ſich dabei bildet, ließ er weggehen; er ſagt in ſeinem Testamento novissimo, nachdem er die Bereitung der Salpeterſäure gelehrt hat: Divide illam (aquam fortem) in duas partes, unam partem serva pro calcinatione corporum perfectorum, aliam autem partem pondera, et si fuerit lib. j. pone lib. j., vel dimidiam quod sufficiet, aquae vitae summe rectificatae et acutae cum sale tartari vel vini, quod melius est. Et teneas vas in manibus, et non ponas in terra, vel alio loco, donec cessaverit furor. Et est commixtio vegetabilis cum minerali; sigilla cum cera et permitte per diem; postea in B (balneum?) pones per duos dies, et destilla deinde in cinere. Et habebis aquam limpidam et clarificatam, et ponderosam. Mehr als nur die heftige Einwirkung der Salpeterſäure auf Weingeiſt kannte vielleicht Basilius Valentinus, welcher in dem Triumphwagen des Antimonii ſagt: »So man spiritum vini in Scheidewaſſer geußt, ſo geſchicht eine große Entzündung, und will keine Natur die andere leichtlich zum Vertrag annehmen, wer ſie aber in der Distillation uniren, conjugiren und vereinigen kann, nach rechtem philoſophiſchen Gebrauch, der kann in vielen Dingen noch wohl etwas würkliches mit ihnen ausrichten«. Bei den Jatrochemikern kam ein Mittel, welches eine durch Weingeiſt veränderte Salpeterſäure ſein ſollte, in häufigen Gebrauch, als spiritus nitri dulcis oder dulcificatus. Aber bei der Darſtellung deſſelben ließ man immer den Salpeteräther weggehen, und ſuchte den verſüßten Salpetergeiſt aus dem, was nach der Einwirkung beider Flüſſigkeiten bleibt, durch Deſtillation zu gewinnen, oder betrachtete dieſes nach der Miſchung von Salpeterſäure und Weingeiſt und nach der heftigen Einwirkung Zurückbleibende geradezu als verſüßten Salpetergeiſt (das letztere that namentlich N. Lemery in ſeinem Cours de chymie). — Hugens und Papin zeigten in den Philosophical Transactions für 1675, daß bei der Miſchung von Salpeterſäure und Weingeiſt unter der Glocke der Luftpumpe eine elaſtiſche Flüſſigkeit ſich bildet, und Boyle in ſeiner Schrift: The aërial Noctiluca (1680), daß die hierbei ſich entwickelnde Luftart entzündlich iſt. Auf die Bildung einer bei der Miſchung von Salpeterſäure

Salpeteräther. und Weingeiſt aufſchwimmenden Flüſſigkeit machte zuerſt Kunkel in ſeiner Epistola contra spiritum vini sine acido (1681) aufmerkſam. Dieſe Entdeckung wurde damals nicht beachtet; die Erſcheinung ſelbſt zu beobachten, bot ſich auch immer weniger Gelegenheit, da man zu jener Zeit anfing, den ſalpeterätherhaltigen Weingeiſt durch Deſtillation von wenig Salpeterſäure mit vielem Weingeiſt darzuſtellen. Fr. Hoffmann ſchreibt in ſeiner Sammlung Observationum physico-chymicarum selectiorum 1722 vor, auf 1 Theil Säure wenigſtens 5 bis 8 Theile Weingeiſt zu nehmen, während man früher meiſt gleiche Gewichtstheile beider Subſtanzen auf einander einwirken ließ. Zunächſt machte auf den eigentlichen Salpeteräther Navier, Arzt zu Chalons ſur Marne, wieder aufmerkſam; er hatte zufällig bei dem Miſchen von Salpeterſäure und Weingeiſt einen ätheriſchen Geruch wahrgenommen, und als er gleiche Volume beider Flüſſigkeiten miſchte, und das Gefäß ſogleich verſchloß, ſchwamm nach 10 Tagen ein ätheriſches Oel oben auf. Dieſe Wahrnehmung theilte er 1742 durch Duhamel der Pariſer Akademie mit; die entſtehende Flüſſigkeit wurde als eine dem Frobenius'ſchen Aether ſehr nahe kommende bezeichnet. Dieſelbe Beobachtung veröffentlichte 1746 G. H. Sebaſtiani in ſeiner Dissertatio de nitro, ejus relationibus et modo cum ejus acido oleum naphthae parandi, und zwar, wie namentlich von R. A. Vogel in deſſen Institutionibus Chemiae (1755) verſichert wird, ohne von Navier's Verſuche etwas zu wiſſen. — Der Methode, in einem hohen Gefäße Salpeterſäure, Waſſer und Weingeiſt über einander zu ſchichten, wo ſich bei der allmäligen Miſchung Salpeteräther bildet, bediente ſich Black 1769; nach einem Dr. Fiſcher, durch welchen dieſe Darſtellungsweiſe in Deutſchland hauptſächlich bekannt wurde, nannte man ſie auch oft die Fiſcher'ſche. Der Navier'ſchen Darſtellungsweiſe näherte ſich wieder Tielebein in Schwerin, welcher 1782 als die beſte Bereitungsart angab, ſtarke Salpeterſäure und Weingeiſt in der Kälte in einem ſogleich zu verſchließenden Gefäße zu miſchen, und den ſich bildenden Aether zu ſcheiden. Dieſer Vorſchlag gab zur Veröffentlichung einer Menge von Aufſätzen und zu einer lange dauernden Discuſſion hinſichtlich der Zweckmäßigkeit deſſelben Anlaß. — Daß ſich der Salpeteräther auch durch vorſichtige Deſtillation von Salpeterſäure und Weingeiſt darſtellen laſſe, zeigte zuerſt G. M. G. Henkel in ſeiner Dissertatio de naphtha nitri etiam per ignem elaboranda (1761). Die vielen einzelnen Vorſchriften zur Bereitung dieſes Präparates können hier nicht alle aufgezählt werden.

Angaben, welche mit der Bereitung des Chloräthyls in Verbindung Salzäth
ſtehen, finden ſich ſchon bei Baſilius Valentinus. In ſeiner »Wiederholung des großen Steins der uralten Weiſen« ſchreibt er: »Dieſes ſag ich euch, da der Geiſt des gemeinen Saltzes mit dem spiritu des Weines vereinigt, und zum drittenmahl mit ihm übergezogen wird, ſo wird er ſüſſe und verlieret ſeine Schärfe«. In dem vierten Buche ſeines letzten Teſtamentes, wo er die »Handgriffe« abhandelt, ſagt er: »Nimm einen guten spiritum salis, der wohl dephlegmirt und keine Wäſſerigkeit mehr in ſich hat. Deſſen Recip. ein Theil, geuß darzu einen halben Theil des beſten und aufs höchſt gebrachten spiritus vini, der auch keine phlegma noch vegetabiliſchen Mercurium mehr in ſich habe, ſondern ein lauter sulphur vini ſeye, lutir einen Helm auf und zeuchs ziemlich ſtark mit einander über, daß nichts in fundo bleibe; was übergeſtiegen iſt, nimm und geuß abermahl halb ſo viel, als es zuſammen wiegt, spiritum vini darzu, und zeuchs über, etwas ſtärker als das erſte mahl, wiegs aber und thue es zum dritten mahl, aber allemahl ſtärker übergezogen, thue es alsdann in einen Kolben wohl verlutirt und putrificiers zuſammen einen halben Monat oder ſo lang bis es alles ganz ſüß worden, in einem ganz linden balneo, ſo iſt der spiritus salis et vini bereitet und hat ſeinen ſchroffen Geſchmack verloren, und iſt geſchickt zu extrahiren.« Auf die Bildung von verſüßter Salzſäure bezieht ſich auch vielleicht die oben (Seite 299) angeführte Stelle: »So das Gold« u. ſ. w. Baſilius behandelte auch das Antimonchlorid mit Weingeiſt, giebt aber nichts an über die Veränderung, welche dieſer letztere dabei erleidet; in ſeinem »Triumphwagen des Antimonii« lehrt er Oel aus Antimon (Antimonchlorid) mittelſt Sublimat und Spießglanz zu bereiten (vergl. Seite 108 f.), und ſagt dann nur: »Rectificir ſolch Oehl mit dem Geiſte des Weins, ſo iſt es fertig und wird blutroth, erſtlich aber iſt es weiß und geſteht wie Eis oder geronnene Butter«.

Die Verſüßung der Salzſäure (Darſtellung einer Löſung von Chloräthyl in Weingeiſt) iſt den ſpäteren Chemikern im Allgemeinen wohlbekannt. — Glauber ſagt in ſeinen Furnis novis philosophicis (1648) von der ſtarken Salzſäure, welche er durch Erhitzen des Chlorzinks erhielt (vergl. Theil III, Seite 347): »Wenn man zu einem ſolchen ſtarken spiritu salis einen dephlegmirten spiritum vini geußt, und eine Zeitlang digerirt, ſo macht er bei dem spiritu vini eine Scheidung, tödtet ſein sal volatile, daß ein liebliches klares oleum vini oben aufſchwimmt, welches das geringſte

Salzäther. cordiale nicht iſt«. Pott (Dissertatio de acido salis vinoso; 1739) wandte, um verſüßten Salzgeiſt zu erhalten, Antimon- oder Arſenchlorid an. Vielen Chemikern mißglückte indeß die Darſtellung des Aethylchlorids im iſolirten Zuſtande, ſo daß Macquer in ſeinen Elemens de Chymie pratique (1751) bezweifelte, daß jemals eine wahre Salznaphtha dargeſtellt worden ſei. G. F. Rouelle entdeckte 1759, daß bei der Deſtillation von Zinnchlorid mit Weingeiſt Waſſer aus dem Deſtillat einen leichten Aether abſcheidet; dieſe Darſtellungsmethode wurde durch den Marquis von Courtenveaux bekannt gemacht, der auch zu jener Zeit oft als der Entdecker derſelben genannt wurde. Später wurde von noch mehreren Chlormetallen bekannt, daß ſie bei der Deſtillation mit Weingeiſt Salzäther bilden, aber noch 1763 bezweifelte Wallerius (in ſeiner Dissertatio de dulcificatione acidorum) die Darſtellung wahrer Salznaphtha, ebenſo mehrere andere Chemiker (Weſtrumb bis 1797). — Wie ſchon der Erfurter Profeſſor Ludolf in ſeiner »in der Medicin ſiegenden Chymie« (1749) mit gar keinem, und Baumé in ſeiner Dissertation sur l'éther mit ſehr geringem Erfolg verſucht hatten, ließ Woulfe (Philosophical Transactions für 1767) gasförmige Salzſäure auf Weingeiſt einwirken, und ſchied aus der überdeſtillirenden und mit Kalk rectificirten Flüſſigkeit Salzäther. Nach dieſer Methode das in Rede ſtehende Präparat ſicher zu bereiten, lehrte beſonders der Apotheker Baſſe in Hameln, nach welchem es auch öfter als Baſſe'ſcher Salzäther benannt wurde. — Daß ſich aus dem Deſtillat von einer Miſchung aus Schwefelſäure und Weingeiſt mit Kochſalz auf Zuſatz von Kalk ein Aether abſondere, hatte ſchon Ludolf am angeführten Orte angezeigt.

ſchwerer Salzäther. Das Chloräthyl unterſchied man als leichten Salzäther von dem ſchweren Salzäther oder dem ſchweren Salzöl, auf deſſen Bildung bei der Deſtillation von Kochſalz, Braunſtein, Vitriolöl und Weingeiſt 1782 Weſtrumb (in Crell's Neueſten Entdeckungen in der Chemie) und Scheele (in den Abhandlungen der Stockholmer Akademie) aufmerkſam machten.

Eſſigäther. Den Eſſigäther entdeckte der Graf von Lauraguais; die Bereitung dieſes Präparates wurde 1759 in den Schriften der Pariſer Akademie veröffentlicht. Starke (durch Erhitzen von eſſigſaurem Kupfer erhaltene) Säure bilde bei der Deſtillation mit Weingeiſt dieſen Aether. Dieſe Angabe wurde von Einigen beſtätigt, von Anderen beſtritten; Scheele leugnete 1782 in den Schriften der Stockholmer Akademie, daß Eſſigſäure für ſich mit

Weingeist diesen Aether bilden könne, aber er gab an, derselbe entstehe leicht, wenn man dem Weingeist und der Essigsäure bei der Destillation eine mineralische Säure zusetze, oder ein essigsaures Salz mit einer Mischung von Weingeist und einer Mineralsäure destillire. Daß die Essigsäure schon für sich den Weingeist ätherificiren könne, namentlich bei öfterer Cohobation, zeigte B. Pelletier 1786. Essigäther.

Als der Entdecker des Ameisensäureäthers wird gewöhnlich Arvidson genannt, dessen Dissertatio de acido formicarum 1777 erschien. Er sagt darin, daß bei der Destillation von Ameisensäure mit Weingeist zuerst Weingeist, dann ein in Streifen erscheinender Ameisenäther übergegangen sei; aber er scheint diesen Aether nicht isolirt erhalten zu haben, da er selbst bemerkt, die fragliche Flüssigkeit verdiene vielleicht die Bezeichnung Aether nicht, und da er kein charakteristisches Kennzeichen des Ameisenäthers (daß er z. B. auf dem Wasser schwimme) anführt. Bestimmt erhielt aber diesen Aether W. H. S. Bucholz (1782), welcher ihn aus dem Destillat von concentrirter Ameisensäure mit Weingeist durch Wasser abschied. Ameisenäther.

Savary gab in seiner Dissertatio de sale acetosellae (1773) an, die aus Sauerkleesalz durch Destillation erhaltene saure Flüssigkeit liefere mit Weingeist destillirt eine ätherische Feuchtigkeit, die auf dem Wasser schwimme. Es wurde hiernach die Existenz eines Sauerkleesalzäthers angenommen; was indeß Savary erhalten haben mochte, war offenbar kein Oxaläther. Bergman, dessen Dissertatio de acido saccharí 1776 erschien, berichtet darin, bei der Destillation von (aus Zucker mit Salpetersäure bereiteter) Kleesäure und Weingeist erhalte man ein Destillat, aus welchem sich durch Kalkwasser ein Aether abscheiden lasse. Oxaläther.

Scheele sagte in seiner Abhandlung über den Aether, welche in den Abhandlungen der Stockholmer Akademie für 1782 enthalten ist, die Benzoësäure bilde bei der Destillation mit Salzsäure und Weingeist einen Benzoëäther, aber mit Weinsteinsäure, Citronensäure und Bernsteinsäure gelinge es nicht, selbst nicht bei Zusatz einer Mineralsäure, Aether darzustellen. Weinsteinsäureäther hervorzubringen, bemühte sich auch Hermbstädt in demselben Jahre vergebens. Zunächst arbeitete über die mit vegetabilischen Säuren darzustellenden Aetherarten wieder Thénard, welcher 1807 die Existenz des Weinsteinsäure-, Citronensäure- und Aepfelsäureäthers ankündigte, und die Art sie zu bereiten angab. Andere Aetherarten.

Das ſind die wichtigſten der früheren Arbeiten, durch welche die Exiſtenz verſchiedener Aetherarten nachgewieſen wurde. Ueber die erſte Darſtellung der vielen anderen Aetherarten, mit welchen ſpäter die Chemie bereichert worden iſt, ein Regiſter zu geben, ſcheint mir weniger nöthig. Wenden wir uns jetzt zu der Betrachtung der theoretiſchen Anſichten, welche man früher über die Conſtitution des eigentlichen Aethers und der zuſammengeſetzten Aetherarten hatte.

ſichten über Entſtehung d die Conſtitution der therarten. — rühere Anſichten er die Conſtitution des Aethers.

Die älteren Angaben über den Aether laſſen kaum eine beſtimmte Deutung in der Beziehung zu, ob man dieſe Subſtanz als nur aus dem Weingeiſt entſtehend oder als einen Körper betrachtet habe, in welchen etwas aus der zu ſeiner Darſtellung angewandten Schwefelſäure mit übergehe. Das Letztere dürfte ſich aus den Bezeichnungen ſchließen laſſen, die man dem Aether früher beilegte (oleum vitrioli dulce bei Valerius Cordus um 1540, spiritus vitrioli antepilepticus bei Paracelſus zu derſelben Zeit), und aus Libav's Angabe (1595), das Vitriolöl, und nicht der Weingeiſt, werde bei der Aetherbereitung in ein ſüßes Oel verwandelt (vergl. Seite 301). Willis (1675) im Gegentheil ſcheint der Anſicht geweſen zu ſein, der Aether ſei der eigentliche brennbare (ölige oder ſchwefelige) Beſtandtheil des Weingeiſtes (vergl. Seite 301). Frobenius' marktſchreieriſche Behauptung (1730), der Aether beſtehe aus dem reinſten Feuer und dem ſubtilſten Waſſer, fand weiter keine Anhänger. Dagegen gewann bald nach dieſer Zeit die Anſicht vielfache Zuſtimmung, der gewöhnliche Aether ſei eine Verbindung des Weingeiſtes oder eines Beſtandtheils deſſelben mit Schwefelſäure, ähnlich wie die Verbindungen, welche man ſchon früher, wenn auch nicht im reinen Zuſtande, als verſüßte Salzſäure oder Salpeterſäure darſtellen gelernt hatte.

ühere Anſichten r die Conſtitution der zuſammengeſetzten Aetherarten.

Schon Baſilius Valentinus im 15. Jahrhundert hatte die verſüßte Salpeter- und Salzſäure als Verbindungen dieſer Säuren mit Weingeiſt bezeichnet (vergl. Seite 307 und 309). Im 17. Jahrhundert beſtand für dieſe Präparate die alte Anſicht noch unverändert; N. Lemery ſagt in ſeinem Cours de chymie (1675) von der Verſüßung der Salzſäure: Quand on dulcifie cet esprit (du sel), on le mèle avec de l'esprit de vin qui êtant un soulfre, embarasse les pointes de l'acide et retient une partie de leur mouvement; und von der Verſüßung der Sal-

peterſäure: Quand on méle cet esprit acide avec l'esprit de vin, qui est un soulfre fort exalté et fort susceptible du mouvement, le volatile de l'esprit de nitre se lie à ce soulfre et il s'en fait un mélange très capable de s'enflâmer. Früheré Anſi über die Con tion der zuſa mengeſetzten A arten. Ebenſo meint Fr. Hoffmann in ſeiner Sammlung observationum physico-chymicarum selectiorum (1722) über die Verſüßung der Salpeterſäure: Rationem processus hanc habet: quia nil nisi oleum tenuissimum, intime solutum cum phlegmate, est spiritus vini rectificatissimus, ideo congreditur et se intime miscet cum spiritu (nitri) hoc corrosivo, et ambo, facta conjunctione, migrant in tertium quoddam mixtum, quod resolutum in spiritu inflammabili transcendit alembicum et spiritum dulcificatum constituit.

Dieſe Anſicht über die Verſüßung der Salpeter- und Salzſäure wurde lange beibehalten, und auf andere neu entdeckte zuſammengeſetzte Aetherarten angewandt; mit ihr in Uebereinſtimmung ſtellte Guyton de Morveau 1782 in ſeinem erſten Verſuch einer Verbeſſerung der chemiſchen Nomenclatur (vergl. Theil II, Seite 416) den Alkohol zu den Baſen, weil er mit Säuren die Aetherarten bilde. Dieſe Anſicht wurde nach 1730 auch auf die Bereitung des Aethers übergetragen; es galt dieſer als eine verſüßte Schwefelſäure, als eine Verbindung von Schwefelſäure mit Weingeiſt oder dem eigentlichen brennbaren Beſtandtheil deſſelben; aber verſchieden waren die Betrachtungsweiſen in der Beziehung, ob einer dieſer Körper, und welcher, in der Miſchung des Aethers vorwalte. In Fr. Hoffmann's Fr. Hoffma Theorie der Ae bildung. Dissertatio de acido vitrioli vinoso (1732) finden ſich dieſe verſchiedenen Betrachtungsweiſen gemiſcht ausgeſprochen. Aus dem Titel erſieht man ſchon, daß von einer vermeintlichen Verbindung der Vitriolſäure mit Weingeiſt die Rede iſt, aber Hoffmann giebt ſogleich an, jedenfalls liefere der Weingeiſt den in dieſer Verbindung bei weitem vorherrſchenden Beſtandtheil; er ſagt, der Aether könne auch als spiritus vini vitriolatus bezeichnet werden, si a potiori quoad pondus denominatio sumenda est. Weiter meint er über den Aether: Ex mixtione ejus constat, quod conletur ex subtilissima combinatione acidi vitriolici, cum oleaginosa piritus vini substantia. Quod enim acidum vitrioli, licet sub forma ubtilisata, hoc compositum intret, demonstrat odor fragrans et sulhureus, mira paucitas restantis acidi vitriolici, ejusque longe volalior, quam ante, constitutio; spiritum vinosum indicat inflammabi-

Hoffmann's Idee der Aetherbildung.

litas; inde prior spiritus, more communis spiritus vini, obscurius flammat, posterior ob generati magis sulphurei commercium lucidius. — — Facta cum eo (dem Aether) experimenta certiores nos reddunt, quod potissimum vitrioli acidum adeo sit larvatum, ut cum salibus alcalibus fixis et volatilibus absque effervescentia jungatur, nisi sub prima concussione parum, idque non nisi accedente diutina mora iis affricet, propter immutationem et involutionem a particulis pinguibus. Im Verlaufe ſeiner Unterſuchung vertheidigt er die Anſicht, gewiß entſtehe der Aether zum größten Theile aus dem Weingeiſt, wenn er auch etwas Schwefelſäure als weſentlichen Beſtandtheil enthalten ſolle. Hoffmann giebt hier ſchon, in Uebereinſtimmung mit den Anſichten, die auch Stahl hatte, eine Theorie der Aetherbildung, welche ſpäter wieder vorgebracht und längere Zeit angenommen wurde; Weingeiſt beſtehe aus einem ölartigen Körper und Waſſer (vergl. Seite 283), die Schwefelſäure ziehe das Waſſer an ſich, und der ölartige Körper erſcheine als Aether im iſolirten Zuſtande. Quod si mentem nostram audire cupias, equidem cum illustr. Stahlio oleum hoc (der Aether) spiritui vini potissimum originem suam debet, dum oleum vitrioli concentratum ex spiritu vinoso aquam attrahit, unde resolutum antea in isto oleum rursus ex parte coagulatur et coit in formam olei: sed firmiter quoque persuasus sum, quod ab omni partium vitriolicarum immixtione non sit penitus immune. In einer Anmerkung dazu bemerkt er noch: Quod oleum hoc (der Aether) ex potiori sui parte potius oleum vini nuncupandum sit, ex eo, ni fallor, liquet, quia spiritus vinosus ex oleo resoluto constat, quod sub hac mixtione denuo concentratur, et in oleo vitrioli nihil inflammabilis unquam demonstrari possit, unde cum oleum hoc totum inflammabile sit, necessario id ex spiritu vinoso ortum suum duxit, quamvis acidi vitriolici non modo superficiariam adhaesionem, sed et subtilisati ejusdem subtiliorem connexionem ex viribus specificis utique lubens agnoscam.

Ich habe Hoffmann's Anſichten hier weitläufiger mitgetheilt, weil ſich in ihnen zwei Theorien über den Aether entwickelt und verſchmolzen finden, welche nach einander bei den Chemikern angenommen waren: die eine iſt, daß der Aether verſüßte Vitriolſäure ſei oder daß Schwefelſäure als weſentlicher Beſtandtheil in ſeine Miſchung eingehe; die andere, daß der Aether größtentheils aus dem Weingeiſt ſeinen Urſprung nehme, in der Art,

aß der aus einem ölartigen Körper, dem Aether, und Waſſer beſtehende Weingeiſt bei der Aetherbereitung in ſeine Beſtandtheile zerlegt werde. Mit der ſteren iſt die Erklärung im Einklang, welche Hellot in den Pariſer Memoiren für 1739 über die Bildung des Aethers gab: La portion la plus volatile de l'huile de vitriol se joint au principe inflammable de l'esprit de vin, et de cette union, il en résulte la liqueur éthérée; ou, si l'on veut, ce même principe inflammable volatilise une portion de l'acide vitriolique, et passe tout entier dans le récipient avec cet acide qu'il s'est approprié. Die meiſten Chemiker von 1730 bis 1800 etwa waren derſelben Anſicht; nur wenige behaupteten richtiger, die Schwefelſäure gehe nicht in den Aether über, und dieſer unterſcheide ſich von dem Alkohol nur durch geringeren Waſſergehalt.

Hellot's Theorie der Aetherbildung.

Macquer ſprach ſich zuerſt, in mehreren Schriften um 1750 bis 1780, für dieſe letztere Anſicht aus; ich will ſeine Erklärung der Aetherbildung hier geben, wie er ſie in der Auflage ſeines Dictionnaire de chymie von 1778 darlegte. Weingeiſt unterſcheide ſich dadurch von den eigentlichen Oelen, daß eine größere Menge Waſſer in ſeiner Grundmiſchung enthalten ſei. Um je mehr man ihm von dieſem Waſſer entziehe, um ſo mehr gehen ſeine Eigenſchaften in die eines Oeles über. Unter dem Einfluß der Wärme entziehe die Schwefelſäure dem Weingeiſt Waſſer; es gehe bei der Deſtillation anfangs nur ein waſſerfreier Weingeiſt, ſpäter aber Zerſetzungsproducte des Weingeiſtes über. Werde dem Weingeiſt ein Theil von dem zu ſeiner Grundmiſchung gehörigen Waſſer entzogen, ſo entſtehe Aether, welcher ein Mittelding zwiſchen Weingeiſt und Oel ſei (als ein wahres Oel ihn zu betrachten, wie mehrere Chemiker es gethan hatten, hindere ſeine Auflöslichkeit in Waſſer); entziehe die Schwefelſäure noch mehr von dem zur Grundmiſchung des Weingeiſtes gehörigen Waſſer, ſo entſtehe ein wahres Oel, das Weinöl. Der Aether ſei nichts Anderes als Weingeiſt, welcher durch Schwefelſäure eines Theils des Waſſers ſeiner Miſchung beraubt und dadurch der ölichten Natur näher gebracht worden ſei. Zu jener Zeit (1778) räumte Macquer indeß ein, es ſei nicht ganz unmöglich, daß ein Theil der Vitriolſäure in die Zuſammenſetzung des Aethers übergehe, doch ſei dies nicht erwieſen (früher erklärte er auch die Bildung des Aethers auf die obige Art, ohne die Möglichkeit des Eingehens der Schwefelſäure in die Zuſammenſetzung dieſes Körpers zu berückſichtigen). In Beziehung auf die zuſammengeſetzten Aetherarten ſcheint Macquer, gleich-

Macquer's Theorie der Aetherbildung.

Macquer's Theorie der Aetherbildung.

falls zuerſt, Aether, und nicht Weingeiſt, als mit der Säure verbunden betrachtet zu haben; wo er von dem Salpeteräther handelt, ſagt er, es ſei wahrſcheinlich, daß die Säuren bei der Erzeugung eines Aethers zu gleicher Zeit auf den wäſſerigen und auf den entzündlichen Beſtandtheil des Weingeiſtes wirken, indem ſie den erſteren wegnehmen und mit dem zweiten ſich zum Theil verbinden (bei der Bildung der zuſammengeſetzten Aether), oder indem ſie den Gehalt an dem zweiten größer machen (durch Waſſerabſcheidung), und ſo etwas Oelartigeres hervorbringen. — Bergman, in den Anmerkungen zu den von ihm (1775) herausgegebenen Vorleſungen Schefer's, glaubte, die Bildung des Aethers beruhe auf der Abſcheidung von Waſſer aus dem Weingeiſt, aber außerdem auch noch auf der Aufnahme von Phlogiſton.

Die Aufſtellung dieſer Anſichten über die Bildung des eigentlichen Aethers blieb damals ohne Einfluß, weil die Ueberzeugung zu allgemein herrſchte, alle Aetherarten entſtehen auf gleiche Weiſe, alle enthalten die bei ihrer Bereitung angewandte Säure als weſentlichen Beſtandtheil. Die deutſchen Ueberſetzer der erſten (1766) und der zweiten (1778 erſchienenen) Auflage von Macquer's Dictionnaire, Pörner und Leonhardi, erklärten ſich übereinſtimmend dagegen, daß in dem Schwefeläther eine Schwefelſäure enthalten ſei.

Wiegleb's Anſichten.

Wiegleb (in ſeinem »Handbuch der Chemie«; 1781), Weingeiſt ſei eine Verbindung eines eigenthümlichen ätheriſchen Oeles mit Waſſer, und Aetherbildung beruhe allgemein auf der Vereinigung des erſteren Beſtandtheils mit der angewandten Säure; ſpäter (in ſeinem »deutſchen Apothekerbuch«; 1793) erklärte er die Aetherbildung allgemein dahin, der Weingeiſt werde dabei zerſetzt, Waſſer ausgeſchieden, und der andere brennbarere und ölartigere Beſtandtheil verbinde ſich mit einem Theil der angewandten Säure zu einem ätheriſchen Oele. — Unſicher darüber, ob der gewöhnliche Aether Schwefelſäure als weſentlichen Beſtandtheil enthalte, war Scheele; an einer Stelle ſeiner in den Schriften der Stockholmer Akademie für 1782 erſchienenen Abhandlung über den Aether ſagt er, er habe dieſen Körper mit einer geiſtigen Löſung von Aetzkali gemiſcht und rectificirt, das Deſtillat mit Salpeterſäure behandelt und mit Barytſolution verſetzt, und es habe ſich Schwerſpath gebildet, was zu beweiſen ſcheine, daß die Schwefelſäure in die Zuſammenſetzung des Aethers eingehe; an einer anderen, bei gut rectificirtem Aether ſei die Beimiſchung von Säure ſo unbedeutend, daß man nicht mit Sicherheit behaupten könne,

Scheele's Anſichten.

ß der aus einem ölartigen Körper, dem Aether, und Waſſer beſtehende Wein-
iſt bei der Aetherbereitung in ſeine Beſtandtheile zerlegt werde. Mit der
teren iſt die Erklärung im Einklang, welche Hellot in den Pariſer Me- Hellot's Theori der Aetherbildun
moiren für 1739 über die Bildung des Aethers gab: La portion la plus
latile de l'huile de vitriol se joint au principe inflammable de
sprit de vin, et de cette union, il en résulte la liqueur éthérée;
, si l'on veut, ce même principe inflammable volatilise une portion
l'acide vitriolique, et passe tout entier dans le récipient avec cet
ide qu'il s'est approprié. Die meiſten Chemiker von 1730 bis 1800
en waren derſelben Anſicht; nur wenige behaupteten richtiger, die Schwe-
ſäure gehe nicht in den Aether über, und dieſer unterſcheide ſich von dem
ohol nur durch geringeren Waſſergehalt.

Macquer ſprach ſich zuerſt, in mehreren Schriften um 1750 bis Macquer's Th der Aetherbildun
80, für dieſe letztere Anſicht aus; ich will ſeine Erklärung der Aether-
dung hier geben, wie er ſie in der Auflage ſeines Dictionnaire de chy-
ie von 1778 darlegte. Weingeiſt unterſcheide ſich dadurch von den eigent-
en Oelen, daß eine größere Menge Waſſer in ſeiner Grundmiſchung
halten ſei. Um je mehr man ihm von dieſem Waſſer entziehe, um ſo
hr gehen ſeine Eigenſchaften in die eines Oeles über. Unter dem Ein-
ß der Wärme entziehe die Schwefelſäure dem Weingeiſt Waſſer; es gehe
l der Deſtillation anfangs nur ein waſſerfreier Weingeiſt, ſpäter aber
ſetzungsproducte des Weingeiſtes über. Werde dem Weingeiſt ein Theil
n dem zu ſeiner Grundmiſchung gehörigen Waſſer entzogen, ſo entſtehe
ther, welcher ein Mittelding zwiſchen Weingeiſt und Oel ſei (als ein
hres Oel ihn zu betrachten, wie mehrere Chemiker es gethan hatten,
dere ſeine Auflöslichkeit in Waſſer); entziehe die Schwefelſäure noch
hr von dem zur Grundmiſchung des Weingeiſtes gehörigen Waſſer, ſo
ſtehe ein wahres Oel, das Weinöl. Der Aether ſei nichts Anderes als
eingeiſt, welcher durch Schwefelſäure eines Theils des Waſſers ſeiner
ſchung beraubt und dadurch der ölichten Natur näher gebracht worden ſei.
jener Zeit (1778) räumte Macquer indeß ein, es ſei nicht ganz unmöglich,
ß ein Theil der Vitriolſäure in die Zuſammenſetzung des Aethers über-
e, doch ſei dies nicht erwieſen (früher erklärte er auch die Bildung des
thers auf die obige Art, ohne die Möglichkeit des Eingehens der Schwe-
äure in die Zuſammenſetzung dieſes Körpers zu berückſichtigen). In
ziehung auf die zuſammengeſetzten Aetherarten ſcheint Macquer, gleich-

Fourcroy's u. Vauquelin's Theorie der Aetherbildung.

vorbereitet sahen: daß nämlich die Aethererzeugung wesentlich darauf beruhe, daß die Schwefelsäure aus der Mischung des Alkohols Wasser an sich ziehe. Fourcroy und Vauquelin fanden 1797, daß die Schwefelsäure bei der Aetherbildung nicht verändert werde, und daß mit der Entstehung des Aethers die von Wasser gleichzeitig auftrete. Sie betrachteten den Aether und das Wasser nicht, wie dieses früher geschehen war, als die nähern Bestandtheile des Alkohols, sondern sie glaubten, beide werden erst dadurch gebildet, daß durch die prädisponirende Affinität der Schwefelsäure zu dem Wasser sich Sauerstoff und Wasserstoff aus dem Alkohol zu Wasser vereinigen, und daß der Rest der Bestandtheile des Alkohols, unter Abscheidung von etwas Kohle, den Aether bilde. Daß dem Alkohol Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältniß, wie diese Elemente im Wasser enthalten sind, entzogen werden, betrachteten sie als den eigentlichen Vorgang bei der Aetherbildung; als wesentlich sahen sie aber auch die Ausscheidung von etwas Kohle an. Diese Zersetzung des Alkohols findet nach Fourcroy und Vauquelin innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen Statt; die andern Körper, welche bei der Aetherbereitung sich zeigen können, werden nach ihnen erst bei stärkerer Hitze gebildet. Fourcroy glaubte übrigens zu jener Zeit, alle ätherischen Flüssigkeiten, welche man mittelst der verschiedenen Säuren aus Alkohol darstelle, seien im Wesentlichen identisch.

Fourcroy und Vauquelin's Theorie der Bildung des Schwefeläthers wurde zwar zur Zeit ihrer Aufstellung von vielen Chemikern bestritten, welche sich von der Ansicht nicht losagen konnten, daß dieser Körper eine Säure des Schwefels enthalten müsse, aber sie gelangte zu allgemeinerer Anerkennung, als V. Rose d. J. 1800 überzeugend nachwies, daß der gewöhnliche Aether weder Schwefel noch eine Säure desselben enthalte, was Th. von Saussure 1807 bestätigte, und als man den eigentlichen Aether noch mit anderen Substanzen als Schwefelsäure darstellen lernte, (vergl. Seite 305 f.). Saussure schloß damals aus seinen ersten Analysen des Alkohols und des Aethers (vergl. Seite 257 f.), durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol werde aus diesem Körper Sauerstoff und Wasserstoff im Verhältniß wie im Wasser ausgeschieden, nebst einer bedeutenden Menge von Kohlenstoff (1/6 etwa von der im angewandten Alkohol enthaltenen Quantität). Aus seinen späteren richtigeren Analysen (1814. vergl. Seite 260) schloß er, Alkohol und Aether enthalten beide die Elemente von ölbildendem Gas und von Wasser; nach seiner damals ge-

Saussure's Ansichten über die Aetherbildung.

rten Meinung ſollte die Erzeugung von Aether oder von ölbildendem Sauſſure's Anſichten über Aetherbildung
nur darauf beruhen, ob aus dem Alkohol durch Schwefelſäure weni- oder mehr Sauerſtoff und Waſſerſtoff zu Waſſer vereinigt und abge- den werden. Er hielt es für wahrſcheinlich, daß der ganz abſolute Al- l auf dieſelbe Quantität der Elemente des ölbildenden Gaſes noch mal ſo viel von den Elementen des Waſſers enthalte, als der Aether, er glaubte auch ſchließen zu müſſen, daß der mit Chlorcalcium mög- t entwäſſerte Alkohol noch nicht ganz abſoluter ſei. Gay-Luſſac Gay-Luſſac's Erklärung derſ
igirte 1815 Sauſſure's Analyſen nach dem von ihm aufgefundenen rte der einfachen Verbindungsverhältniſſe der Gaſe (vergl. Seite 263), te, daß der mit Chlorcalcium entwäſſerte Alkohol wirklich auf dieſelbe nge ölbildenden Gaſes noch einmal ſo viel Waſſer enthält, als der her, und gab für die Entſtehung des letzteren die Erklärung, es werde Alkohol durch die Schwefelſäure die Hälfte des in ihm enthaltenen ſſers entzogen. Daß dieſes das Reſultat der Umwandlung von Alkohol Aether iſt, wurde ſeitdem anerkannt; darüber aber, wie die Umwandlung ſich geht — ob unmittelbar durch Zerfallen von Alkohol in Aether und ſſer oder durch Bildung anderer Verbindungen, welche ſich dann wieder ten — wurden, namentlich nach der Entdeckung der Aetherſchwefelſäure, verſchiedenartige Theorien aufgeſtellt, welche als der neueren Zeit an- ig hier nicht beſprochen werden können.

Daß die Aetherarten, welche mittelſt der verſchiedenen Säuren dar- Spätere Anſ über die rati Conſtitution Aetherarten des Alkoho
llt werden können, von dem Schwefeläther und unter ſich weſentlich chieden ſind, zeigte beſonders Thénard 1807. Er betrachtete da- s die Aetherarten, in deren Zuſammenſetzung etwas von der zur Darſtel- g angewandten Säure eingeht, als Verbindungen, welche die Elemente Alkohol und von einer Säure in ſich enthalten, in welchen aber der ohol und die Säure nicht als nähere Beſtandtheile vorhanden ſeien. ullay behauptete dagegen 1807, Säure und Alkohol ſeien allerdings den zuſammengeſetzten Aetherarten als nähere Beſtandtheile enthalten; ſeien dieſe als neutrale Verbindungen zu betrachten, in welchen der Al- ol die Rolle der Baſe ſpiele; den Salzäther namentlich betrachtete er aus Salzſäure und Alkohol beſtehend. Die Aetherarten im Allgemeinen allen nach ihm (1811) in zwei Klaſſen; eine Art von Aether werde ch Säuren (Schwefel-, Phosphor- oder Arſenikſäure) gebildet, ohne daß e ſelbſt in die Miſchung der Aether eingehen, eine andere Klaſſe von

ſpätere Anſichten über die rationelle Conſtitution der Aetherarten und des Alkohols.

Aethern, wie der Eſſig- und der Salzäther, durch Vereinigung einer Säure mit Alkohol; zu der letzteren gehören auch wohl der Salpeteräther, welcher durch Desoxydation der Salpeterſäure mittelſt Alkohol und durch Vereinigung der desoxydirten Salpeterſäure mit einem anderen Theile Alkohol entſteht. — Die Unrichtigkeit dieſer Anſicht wurde zuerſt für den Salzäther (das Chloräthyl) dargethan, indem Colin und Robiquet 1816 zeigten, er beſtehe nicht aus Alkohol und Salzſäure, ſondern laſſe ſich als aus gleichen Maaßen ölbildenden und ſalzſauren Gaſes zuſammengeſetzt betrachten. Hierauf nahm man, beſonders nach Thénard, die Exiſtenz von drei Klaſſen von Aethern an: Aether, in welchem nichts von der zur Bereitung angewandten Säure enthalten ſei; Aether, in welchem Kohlenwaſſerſtoff (ölbildendes Gas) mit einer Säure vereinigt ſei; und Aether, in welchem Alkohol mit einer waſſerfreien Säure verbunden ſei. Die Aether der dritten Art betrachtete Berzelius um 1825, der Anſicht vieler und namentlich der franzöſiſchen Chemiker entgegen, als beſtehend aus gewöhnlichem Aether und waſſerhaltigen Säuren. Dumas und Boullay d. J. zeigten 1828, daß in dieſen letzteren Aetherarten der Waſſergehalt, von welchem zweifelhaft geweſen war, ob er darin mit Aether zu Alkohol oder mit waſſerfreier Säure zu Säurehydrat als näherem Beſtandtheil verbunden ſei, gar nicht darin exiſtire, ſondern daß dieſe Aether der dritten Art die Elemente des gewöhnlichen Aethers und waſſerfreier Säure in ſich enthalten. Sie bewieſen dies durch Analyſen des gewöhnlichen Aethers, des Salpeter-, Eſſig-, Benzoë- und Oxaläthers. Gay-Luſſac hatte ſchon 1815 Aether und Alkohol als zwei Hydrate des ölbildenden Gaſes betrachtet, ſo daß der Alkohol auf dieſelbe Menge ölbildendes Gas noch einmal ſo viel Waſſer enthalte als der Aether; Dumas und Boullay betrachteten nun das ölbildende Gas als einen dem Ammoniakgas analogen Körper, welcher mit Sauerſtoffſäuren nur dann ſalzartige Verbindungen (Aether der Sauerſtoffſäuren) bilde, wenn Waſſer (ſo viel als nöthig wäre, das ölbildende Gas zu Aether zu machen) in die Zuſammenſetzung mit eingehe. Berzelius ſchlug 1832 für den Kohlenwaſſerſtoff von der Zuſammenſetzung des ölbildenden Gaſes und von dem Atomgewicht, daß Ein Atom deſſelben mit Einem Atom Waſſer vereinigt die Zuſammenſetzung des Aethers, mit zwei Atomen Waſſer vereinigt die des Weingeiſtes ausdrückt, die Bezeichnung Aetherin vor; für das Wahrſcheinlichere hielt er es aber 1833, daß Alkohol und Aether nicht zwei Hydrate deſſelben Körpers, ſondern zwei Oxyde verſchiedener Kohlen-

waſſerſtoffe ſeien (der Alkohol $C^2H^6 + O$, der Aether $C^4H^{10} + O$). Liebig beſtritt 1834 dieſe Anſicht, und betrachtete den Aether als das Oxyd eines Radicals und den Alkohol als das Hydrat dieſes Oxyds; für das hier anzunehmende Radical ſchlug er die Benennung Aethyl vor; die drei Klaſſen von Aetherarten, welche man früher angenommen hatte, wurden jetzt beſtimmter als Oxyd des Aethyls, Verbindungen des Aethyls mit Salzbildern, und Verbindungen des Aethyloxyds mit Sauerſtoffſäuren charakteriſirt.

Wir wollen hier noch einige hiſtoriſche Angaben über einige Körper beifügen, welche bei den Verſuchen, den Aether darzuſtellen, beobachtet wurden.

Weinöl.

Sehr verſchiedenartige Producte wurden lange unter dem Namen oleum vini, Weinöl, zuſammengefaßt; ſchon vor der Zeit, wo man auf die Erſcheinung eines ölartigen Körpers bei der Aetherbereitung achtete, kommt in den chemiſchen Schriften die Bezeichnung oleum vini vor. In der Alchymia des Libavius (1595) wird damit ein Oel bezeichnet, welches ſich während lange (30 bis 60 Tage lang) dauernder Digeſtion von gutem Wein oben abſcheide; in Glauber's Furnis novis philosophicis (1648; vergl. Seite 309) ein Körper, der ſich bei der Einwirkung ſtarker Salzſäure auf Weingeiſt bilde. Nachher findet man den Aether ſelbſt manchmal ſo bezeichnet, ſo z. B. in Willis' Pharmaceutice (1675; vergl. Seite 301), und in Fr. Hoffmann's Dissertatio de acido vitrioli vinoso (1732; vergl. Seite 314). Die Schriften der damaligen Zeit laſſen übrigens manchmal darüber im Zweifel, ob unter oleum vini der gewöhnliche Aether oder eine der ſpäter als Weinöl bezeichneten anderen Subſtanzen verſtanden wurde; gerade in Hoffmann's Schrift iſt manchmal von dem Oel die Rede, welches gegen das Ende der Deſtillation von Weingeiſt und Schwefelſäure unter Entwicklung ſchwefliger Dämpfe übergehe, aber es wurde von dem Aether nicht genauer unterſchieden. (In dem Vorhergehenden habe ich aus dieſen Schriften dasjenige als auf Aether bezüglich mitgetheilt, was in ihnen ausdrücklich als auf einen ſehr flüchtigen Körper gehend ausgeſprochen wurde.) Dieſe Verwechſelung des Weinöls mit dem Aether war damals ſo allgemein, daß man ſpäter von einigen Subſtanzen, welche nach früheren Vorſchriften oleum vini enthalten ſollten, nicht recht wußte, ob

Weinöl. dies Aether oder Weinöl ſein ſolle, und um 1760 wurde deshalb mehrfach vorgeſchrieben, die Hoffmann'ſchen Tropfen ſo zu bereiten, daß in ätherhaltigem Weingeiſt etwas Weinöl gelöſt werde, damit jedenfalls das rechte oleum vini darin enthalten ſei. Doch hatte ſchon Hellot in ſeiner Abhandlung über den Aether, welche in den Schriften der Pariſer Akademie für 1739 veröffentlicht wurde, den Aether richtig von den bei der Bereitung dieſes Körpers ſpäter übergehenden ölartigen Flüſſigkeiten unterſchieden. Esprit acide vineux bedeutet bei ihm den ätherhaltigen Weingeiſt; welche Producte bei der Deſtillation des Weingeiſtes mit Schwefelſäure weiter noch erhalten werden, beſchreibt er mit folgenden Worten: Après cet esprit acide vineux, qu'on doit mettre à part, vient une liqueur aqueuse-acide et d'une odeur sulfureuse suffocante, qui n'est plus inflammable par elle même. Elle est accompagnée de vapeurs blanches ondulantes, qui, condensées, donnent une huile, tantôt blanche, quelquefois verte, et le plus souvent jaune, laquelle surnage d'abord la liqueur acide aqueuse, mais qui, accumulée à peu près jusqu'au tiers ou à la moitié de cette liqueur acide, se précipite au fond et ne la surnage plus. Quelques-uns ont nommé cette huile jaune ou verdâtre oleum vitrioli dulce Paracelsi. Elle doit entrer dans la composition de la liqueur anodine minérale de Mr. Frédéric Hoffmann (Weinöl konnte in dieſem Arzneimittel enthalten ſein, aber ich weiß nicht, daß es hätte darin enthalten ſein müſſen). Hellot ſagt noch, die Menge dieſes Oeles laſſe ſich vermehren, wenn man das Verhältniß der Schwefelſäure gegen den Weingeiſt größer nehme, oder auch, wenn man der Schwefelſäure und dem Weingeiſt ein Oel, Oliven- oder Mandelöl z. B., zuſetze und dann deſtillire; je nach dem angewandten Verhältniß von Vitriolöl und Weingeiſt erhalte man Oel, welches auf dem Waſſer ſchwimme oder darin untergehe. Er beſpricht auch, daß dies Oel, wenn es längere Zeit ſich unter Waſſer befinde, endlich ſich an die Oberfläche deſſelben begebe, wollte aber dieſe Erſcheinung mit der Temperaturveränderung in Zuſammenhang bringen. Endlich bemerkte er, als er ſolches Oel längere Zeit mit Waſſer und ätherhaltigem Weingeiſt zuſammen ſtehen ließ, die Bildung von einer espèce de camphre assez singulière (Weinölkampher oder Aetherin?).

Die Unterſcheidung der verſchiedenen mit Waſſer nicht miſchbaren Körper, welche bei der Deſtillation des Weingeiſtes und der Schwefelſäure entſtehen können, wurde in der nächſtfolgenden Zeit ganz vernach-

läſſigt. — Tiebôl, welcher 1773 in den Schriften der Haarlemer Societät eine lange Abhandlung über den Aether publicirte, unterſchied darin den Aether von dem Weinöl; was er als letzteres bezeichnet, ſoll dem Waſſer einen ſchwach ſäuerlichen Geſchmack mittheilen, Queckſilber aus ſeiner ſalpeterſauren Auflöſung zu mineraliſchem Turpith niederſchlagen, und mit Weinſteinſalz vermiſcht aufbrauſen und zuletzt vitrioliſirten Weinſtein (ſchwefelſaures Kali) bilden; es ſoll bei längerer Aufbewahrung ſich in eine kampherähnliche Maſſe verwandeln, aber auch höchſt flüchtig ſein. Auch Bergman wollte in ſeinen Anmerkungen zu den von ihm 1775 herausgegebenen Vorleſungen Scheffer's Weinöl und Aether unterſchieden wiſſen. Macquer, in ſeinem Dictionnaire de chymie, behauptete 1778, die Schwefelſäure entziehe im Anfang ihrer Einwirkung auf Weingeiſt dieſem ſo viel Waſſer, daß er einem Oel ähnlich werde (vergl. Seite 315), ſpäter aber ſo viel, daß ein wirkliches Oel, das ſüße Vitriolöl (Weinöl) entſtehe. Die Mehrzahl der Chemiker nahm aber damals an, das Weinöl ſei nur ein mit vieler Schwefelſäure verunreinigter Aether, und man berief ſich zur Unterſtützung dieſer Anſicht namentlich auf eine Angabe Wiegleb's, Weinöl werde durch Rectification über Alkali zu wahrem Aether. Weinöl.

Beſtimmt wurde das Weinöl von dem Aether durch Fourcroy und Vauquelin bei ihren Arbeiten über die Entſtehung des Aethers (1797) unterſchieden. Sie glaubten, bei der Temperatur, wo ſich Weinöl bilde, vereinige ſich der Aether mit Kohlenſtoff; er werde dadurch ſchwerer, weniger flüchtig und zu Weinöl. Letzteres verhalte ſich zum Aether, wie dieſer zum Weingeiſt. Dieſe Anſicht blieb angenommen, bis Hennel*) 1826 angab, daß das Weinöl Schwefelſäure enthalte und als aus dieſer Säure und einem Kohlenwaſſerſtoff beſtehend anzuſehen ſei; der Kohlenwaſſerſtoff könne durch Waſſer oder Alkalien abgeſchieden werden (wobei ſich Aetherſchwefelſäure mit dieſen Körpern vereinige), und habe dieſelbe Zuſammenſetzung wie das ölbildende Gas; nahe dieſelbe Zuſammenſetzung wie für dieſen flüſſigen Kohlenwaſſerſtoff fand er für die aus demſelben ſich abſondernden Kryſtalle, deren (vielleicht ſchon von Hellot, wie oben angegeben, wahrgenommene) Bildung durch ihn

*) Hennel lebte zu London, wo er während der letzten zwanzig Jahre ſeines Lebens die chemiſchen Arbeiten in der Apothecaries-Hall leitete. Er ſtarb 1842, zerſchmettert durch die Exploſion einer großen Quantität Knallqueckſilbers, welche er zum Kriegsbedarf für die oſtindiſche Compagnie bereitet hatte.

Weinöl. bekannt wurde. Dumas und Boullay d. J. analyſirten hingegen 1827 Weinöl, und fanden es nur aus Kohlenſtoff und Waſſerſtoff beſtehend, aber in einem anderen Verhältniß, als nach welchem dieſe Elemente im ölbildenden Gas verbunden ſind. Serullas zeigte 1828, daß es zwei verſchiedene Arten von Weinöl gebe; ein ſchwefelſäurehaltiges (deſſen Darſtellung durch Deſtillation von ätherſchwefelſaurem Kalke er auch entdeckte) und ein ſchwefelſäurefreies, welches aus dem erſteren durch die Einwirkung von Waſſer oder von Alkalien entſtehe und die Zuſammenſetzung des ölbildenden Gaſes habe; er fand dieſelbe Zuſammenſetzung für die Kryſtalle, welche ſich aus dem letzteren Weinöl bei längerem Stehen abſondern; für das ſchwefelſäurehaltige Weinöl ermittelte er, daß ſeine Zuſammenſetzung die von zwei Atomen Schwefelſäure, von Einem Atom Aether und von Einem Atom des beſprochenen Kohlenwaſſerſtoffs mit dem Atomgewicht C^4H^8 (oder die der Aetherſchwefelſäure und dieſes Kohlenwaſſerſtoffs) in ſich ſchließe. — Was früher allgemein als Weinöl bezeichnet und ſelbſt als identiſch mit dem Aether betrachtet worden war, unterſchieden alſo die neueren Unterſuchungen in nicht weniger als fünf beſondere Körper: Aetherſchwefelſaures Aetherol, Aetherol, Aetherin und zwei Kohlenwaſſerſtoffe (inſofern nach Liebig's Vermuthungen das bei der Rectification von rohem Aether mit Kalkmilch zurückbleibende Weinöl ein Gemiſche von zwei Kohlenwaſſerſtoffen iſt, welche nicht die Zuſammenſetzung des ölbildenden Gaſes haben).

Aetherſchwefelſäure. Dabit in Nantes behauptete 1800, der Alkohol werde zu Aether, indem ein Theil des Sauerſtoffs der Schwefelſäure einen Theil des Waſſerſtoffs des Alkohols zu Waſſer oxydire (vergl. Seite 317 und weiter unten die Geſchichte des Aldehyds); Fourcroy's und Vauquelin's Behauptung, die Schwefelſäure werde bei der Aetherbildung nicht zerſetzt, weil ſonſt ſchweflige Säure auftreten müſſe, ſei ungegründet; es bilde ſich eine Oxydationsſtufe des Schwefels, welche zwiſchen der Schwefelſäure und der ſchwefligen Säure in der Mitte ſtehe. Fourcroy und Vauquelin erwiderten hierauf, für die Bildung einer ſolchen Oxydationsſtufe des Schwefels gebe Dabit keine Beweiſe. Dieſe Beweiſe ſuchte der Letztere 1802 beizubringen: er ſättigte den verdünnten Rückſtand von einer Aetherbereitung mit Kalk oder Baryt, und ſtellte kryſtalliſirbare Salze dar, in welchen er einen Gehalt an Schwefel nachwies; Salpeterſäure verwandelte, unter Entwicklung von Salpetergas, die Salze in ſchwefelſaure. Dabit glaubte ſo bewie-

sen zu haben, daß eine niedrigere Oxydationsstufe des Schwefels als die Schwefelsäure existire, welche nicht schweflige Säure sei; er glaubte an die Existenz einer Säure, die später als Unterschwefelsäure wirklich dargestellt wurde; diese Säure glaubte er in den beschriebenen Salzen zu haben; er wußte zwar, daß sie organische Materie enthalten, hielt diese aber nicht für einen wesentlichen Bestandtheil derselben. Aetherschwefelsäure.

Diese Versuche und die Behauptungen, welche Dabit darauf bezüglich der Erklärung der Aetherbildung stützte, widersprachen der damals herrschenden Aethertheorie von Fourcroy und Vauquelin. Sie wurden ignorirt, und blieben unbeachtet; erst 1819 kam dieser Gegenstand wieder zur Sprache. Sertürner veröffentlichte damals, daß (wie er schon 1806 gefunden habe) die Schwefelsäure sich mit Alkohol zu einer Säure verbinden könne, worin der Gehalt an Schwefelsäure nicht durch die gewöhnlichen Reagentien erkennbar sei; dem Alkohol ähnlich verhalten sich andere Stoffe, wie Zucker, Gummi u. s. w., welche eben solche Säuren bilden können, und auch andere Säuren können solche Verbindungen eingehen. Die aus Alkohol sich bildenden zusammengesetzten Säuren der Art nannte er Weinsäuren, die daraus mit Schwefelsäure entstehende Schwefelweinsäure. Er beschrieb das Kalksalz und gab an, die Säure selbst lasse sich aus dem Kalk- oder Barytsalz durch Schwefelsäure darstellen. Uebrigens unterschied Sertürner drei verschiedene Schwefelweinsäuren, von denen die erste bei der Mischung von Alkohol und Schwefelsäure entstehen, die zweite in dem Rückstande von der Aetherbereitung sich finden, und die dritte aus diesem Rückstande bei längerer Einwirkung der Luft sich bilden sollte; daß nur Eine solche Säure existire, zeigte A. Vogel in München 1819, welcher diese Säure und die Salze derselben genauer untersuchte, und die erstere als eine Verbindung von Unterschwefelsäure mit einem schweren ätherischen Oele betrachtete. Vogel machte auch darauf aufmerksam, daß die Säure, welche Dabit für eine intermediäre Substanz zwischen der Schwefelsäure und der schwefligen Säure gehalten hatte, Schwefelweinsäure gewesen sei; Sertürner versicherte darauf 1820, er kenne die Abhandlungen von Dabit nicht. Der Vorwurf, welchen französische Chemiker Sertürner'n machten, Dabit's Abhandlungen gekannt zu haben, ohne dies anzuzeigen (— so äußerte Gay-Lussac 1820, die Versuche Dabit's haben zuerst wieder die Aufmerksamkeit Sertürner's auf sich gezogen, welcher übrigens von ihnen spreche, als habe er sie niemals gekannt —), erscheint ungegründet;

Aetherſchwefelſäure.

abgeſehen von Sertürner's Verſicherung, bot Eimbeck, wo dieſer Chemiker damals lebte, ſchwerlich die Hülfsmittel, etwas aus der franzöſiſchen Literatur kennen zu lernen, was ſelbſt für die franzöſiſchen Chemiker bis zu Sertürner's Arbeiten ſo gut als gar nicht exiſtirte, was ſo unbekannt für ſie war, daß ſelbſt Gay-Luſſac in ſeiner Arbeit über die Unterſchwefelſäure (1819) nicht anführte, Dabit habe ſchon die Exiſtenz einer ſolchen Verbindung behauptet. — Hinſichtlich der Conſtitution der Schwefelweinſäure trat Gay-Luſſac 1820 der Anſicht Vogel's bei; auch Heeren nahm 1826 an, dieſe Säure enthalte Unterſchwefelſäure, ebenſo Dumas und Boullay d. J. 1827, welche ſie als eine Verbindung von Unterſchwefelſäure mit Weinöl betrachteten. Hennel hielt ſie 1826 für eine Verbindung der Schwefelſäure mit einem Kohlenwaſſerſtoff von der Zuſammenſetzung des ölbildenden Gaſes; Serullas zeigte 1828, daß ſie ſich als ſaurer ſchwefelſaurer Aether und ihre Salze als Verbindungen von gleichen Atomen ſchwefelſauren Salzes und des hypothetiſchen Schwefelſäureäthers betrachten laſſen.

Aldehyd.

Schon vor längerer Zeit wurden Verſuche darüber angeſtellt, von welchem Einfluß der Zuſatz von Braunſtein bei der Aetherbereitung ſein möge. Scheele ſagt in ſeiner Arbeit über den Braunſtein (1774), wenn man dieſen Körper mit Salz- oder Vitriolſäure und höchſtrectificirtem Weingeiſt in einer verſchloſſenen Flaſche digerire und dann bei gelinder Wärme deſtillire, ſo gehe der Weingeiſt über, rieche indeß merkwürdiger Weiſe nach Salpeteräther; in ſeiner Abhandlung über den Aether (1782) berichtet er aber, wenn man Schwefelſäure, Braunſtein und Weingeiſt deſtillire, ſo gehe zuerſt ein vortrefflich riechender Aether, gegen das Ende der Operation aber Eſſigſäure über. Laudet zu Bordeaux gab gleichfalls 1800 an, man erhalte bei dieſem Verfahren Aether; ebenſo Dabit in Nantes zu derſelben Zeit. Derſelbe erwähnt indeß des durchdringenderen Geruchs, welchen der mit Zuſatz von Braunſtein bereitete Aether habe; als er die ſo erhaltene ätheriſche Flüſſigkeit nochmals mit Schwefelſäure und Braunſtein deſtillirte, ging Eſſigſäure über. Dabit folgerte aus ſeinen Verſuchen, der Alkohol werde zu Aether nicht dadurch, daß ihm die Elemente des Waſſers entzogen werden (was Fourcroy und Vauquelin kurz vorher behauptet hatten), ſondern dadurch, daß ein Theil ſeines Waſſerſtoffs austrete und zu Waſſer oxydirt werde. Er gab ſogar den Rath, wenn man Aether bereiten wolle, ſolle man Braunſtein der Aethermiſchung zuſetzen. Fourcroy und Vauque-

lin untersuchten noch 1800, was sich bei der Einwirkung von Schwefelsäure und Braunstein auf Weingeist bilde; sie fanden, daß eine ätherische Flüssigkeit entstehe, welche aber von dem gewöhnlichen Aether bestimmt verschieden sei; sie mische sich in jedem Verhältniß mit Wasser, habe einen anderen Geruch, welcher dem des Salpeteräthers sich nähere, ein größeres specifisches Gewicht und einen höheren Siedepunkt. »Diese Flüssigkeit,« sagten sie, »gleicht dem gemeinen Schwefeläther in der That in Nichts; es ist eine ganz neue Materie, welche Dabit entdeckt, aber nicht sorgfältig genug untersucht hat, weil er sie sonst nicht mit dem Schwefeläther verwechselt haben würde.« Ueberraschend sind die Ansichten, welche Fourcroy und Vauquelin über die Constitution dieser Flüssigkeit und den Unterschied derselben von dem Alkohol aufstellten: »Bei dieser Operation (der Bereitung des von Dabit entdeckten Körpers) verliert der Alkohol keine Kohle, sondern nur einen Theil Wasserstoff, welcher sich mit dem Sauerstoff des Braunsteins verbindet. — Hieraus ergiebt sich, daß die Flüssigkeit, welche man auf diese Weise erhält, mehr Kohlenstoff und Sauerstoff und weniger Wasserstoff enthält.« Lange Zeit, 35 Jahre, später wurde das wichtigste Product, welches sich bei der Einwirkung von Schwefelsäure und Braunstein auf Alkohol bildet (mit dessen Eigenschaften die Angaben Fourcroy's und Vauquelin's aber zum Theil gar nicht übereinstimmen), als alcohol dehydrogenatus oder Aldehyd bezeichnet. Aldehyd.

Die Untersuchungen über diesen Körper wurden in der nächsten Zeit nach Fourcroy und Vauquelin nicht weiter fortgesetzt. Döbereiner gab 1821 an, bei der Destillation von Alkohol mit (schwefelsäurehaltiger) Chromsäure oder Mangansäure oder mit einer Mischung aus Vitriolöl und Braunstein bilde sich Kohlensäure, Essigsäure und eine ölartige, dem schweren Salzäther analoge, Flüssigkeit, die er als bestehend aus gleichen Volumen ölbildendes Gas und Sauerstoff betrachtete und Sauerstoffäther nannte. Gay-Lussac berichtete in demselben Jahre, man erhalte bei der Destillation von Chromsäure oder von Schwefelsäure und Braunstein mit Weingeist eine Flüssigkeit von eigenthümlichem stechenden Geruch, welche eine Mischung von Alkohol, Aether und Weinöl sei. 1822 unterschied Döbereiner, bei Gelegenheit der Beschreibung eines Apparates zur Darstellung des Sauerstoffäthers, einen schweren und einen leichten Sauerstoffäther, welcher letztere sich bei der Destillation des ersteren entwickle und in Geruch und Geschmack einer Mischung von Essig- und Salpeteräther ähnlich sei. 1823 gab er zur Be-

Aldehyd. ſtätigung der Eigenthümlichkeit des Sauerſtoffäthers an, er ſei von Schwefeläther in Geruch und Geſchmack und darin verſchieden, daß er mit einer weingeiſtigen Kalilöſung ein Harz bilde; zu gleicher Zeit zeigte er an, eine dem Sauerſtoffäther analoge Flüſſigkeit bilde ſich auch bei der Einwirkung von Platinſchwarz auf Alkohol.

Gegen die Eigenthümlichkeit des aus Weingeiſt mit Schwefelſäure und Braunſtein gebildeten ſogenannten Sauerſtoffäthers erklärten ſich indeſſen mehrere Chemiker. Dumas und Boullay d. J. ſprachen 1827 aus, unter dieſen Umſtänden oder bei Einwirkung von Chromſäure deſtillire eine Miſchung von Aether und Weinöl über; L. Gmelin hielt es 1829 für wahrſcheinlich, daß bei der Deſtillation von Weingeiſt mit Braunſtein und Bitriolöl ſich vorzüglich Schwefeläther, Eſſigäther, Eſſigſäure und eine in der Hitze durch Kali verharzbare Materie bilden. Liebig gab 1831 an, daß der Körper, welchen man als Sauerſtoffäther bezeichnet habe, Aether, oder ſchwefelſäurehaltiges Weinöl, oder ein Gemenge von beiden ſei; unter den Umſtänden, wobei ſich Sauerſtoffäther bilden ſolle, entſtehe aber eine flüchtige, unangenehm riechende, nicht als Sauerſtoffäther zu bezeichnende Subſtanz, welche die Urſache der Bildung eines braunen Harzes bei Einwirkung von Kali ſei.

Döbereiner berichtete nun, 1832, der wahre Sauerſtoffäther werde durch Einwirkung von Platinſchwarz auf Alkohol gebildet; die eigenthümliche Flüſſigkeit, welche man da erhalte, ſei auch in dem unrectificirten Salpeteräther enthalten, und ſie ſei der Aether, welcher aus Alkohol mit Chromſäure oder Schwefelſäure und Braunſtein entſtehe. Liebig analyſirte in demſelben Jahre die auf erſtere Art dargeſtellte Subſtanz, und nannte ſie Acetal, da ihre Zuſammenſetzung die von 1 Atom waſſerfreier Eſſigſäure und 3 Atomen Aether in ſich ſchließt. Er zeigte, daß bei der Deſtillation von Alkohol mit Schwefelſäure und Braunſtein kein Acetal gebildet wird, ſondern daß in dem Deſtillat eine flüchtige Materie enthalten iſt, welche das ſalpeterſaure Silberoxyd reducirt. Die Entdeckung und Iſolirung dieſer Subſtanz (des Aldehyds) gelang Liebig 1835; Döbereiner hatte ſchon 1832 gefunden, ſein Sauerſtoffäther bilde mit Ammoniak eine kryſtalliſirbare Verbindung; Liebig erkannte dieſe als eine Verbindung von jener ſehr flüchtigen Subſtanz mit Ammoniak, lehrte die erſtere daraus abſcheiden und benannte ſie, weil ſie auf dieſelbe Kohlenſtoff- und Sauerſtoffmenge, wie der Alkohol, weniger Waſſerſtoff enthält, als Aldehyd (vergl. die vorige Seite).

Hinſichtlich der Subſtanzen, welche man in neuerer Zeit als dem Alkohol analog erkannte, mögen hier nur einige Angaben über den Holzgeiſt Platz finden. Holzgeiſt.

Schon Boyle bemerkte, daß die bei der Deſtillation des Holzes übergehende ſaure Flüſſigkeit ein Gemiſch aus mehreren Körpern iſt. Sein (1661 zuerſt erſchienener) Chemista scepticus enthält die Beweisführung, daß die trockne Deſtillation keineswegs die Körper in ihre Elemente zerlege; zur Unterſtützung dieſer Behauptung führt Boyle an, die bei der trocknen Deſtillation des Holzes entſtehende Flüſſigkeit, welche man als das flüchtige, geiſtige oder mercurialiſche Element des Holzes bezeichnet hatte, ſei keineswegs ein einfacher Körper, ſondern ſie beſtehe aus einer ſauren Flüſſigkeit und einer indifferenten, welche ſich durch Deſtillation über kohlenſauren Kalk trennen laſſen. Distillata per se quantitate aliqua buxi, et subacido spiritu lente rectificato, ut eo melius tum ab oleo, tum a phlegmate dispesceretur, convenientem coralliorum pulverisatorum copiam in liquorem hunc rectificatum conjeci, exspectans, ut acida liquoris pars corallia corroderet, iisque sociata tam arcte haereret, ut pars altera liquoris, naturae non acidae, nec apta ad coralliis adhaerendum, sola ascendere permitteretur. Neque me decepit exspectatio. Leniter quippe abstracto a coralliis liquore, spiritus, gravi odore et sapore admodum penetranti instructus, absque omni tamen aciditate, transcendebat, inque diversis qualitatibus non modo ab aceti sed a quodam ejusdem ligni spiritu, quem, acido suo ingrediendi non orbatum, de industria asservaveram, manifeste discrepabat. Das rohe Deſtillat ſei nämlich offenbar ſauer, das über kohlenſauren Kalk rectificirte aber gegen Baſen und gegen Pflanzenfarben neutral. — Späteren engliſchen Auflagen des angeführten Werkes ſind noch divers Experiments and Notes about the Producibleness of chemical Principles angehängt, und darin wird auch der Entzündlichkeit des Holzgeiſtes erwähnt, der hier, im Gegenſatz zu dem ſauren Eſſig, auch als adiaphorous spirit (ἀδιάφορος, indifferent) bezeichnet wird.

Alle Nachfolger Boyle's berückſichtigten während langer Zeit dieſen indifferenten Spiritus in dem Holzeſſig gar nicht. Erſt 1819 achtete man wieder darauf, daß in dem rohen Holzeſſig auch eine geiſtige Flüſſigkeit enthalten iſt; Colin glaubte damals, es ſei Brenzeſſiggeiſt darin enthalten. Döbereiner gab 1821 an, bei der Unterſuchung von Holzeſſig Weingeiſt darin

Holzgeiſt. gefunden zu haben. Taylor zeigte 1822, daß der geiſtige Körper, welcher in den Producten der trocknen Deſtillation des Holzes enthalten iſt, dem Weingeiſt zwar ähnlich, aber doch davon verſchieden iſt, und daß er namentlich nicht mit Schwefelſäure Aether bildet; er nannte ihn Aether pyrolignicus. Macaire und Marcet d. J. zeigten 1824, daß dieſer Körper (der von ihnen als spiritus pyroxylicus bezeichnet wurde) von dem Brenzeſſiggeiſt verſchieden ſei; die Eigenthümlichkeit deſſelben beſtätigten die Unterſuchungen von L. Gmelin (1829) und Liebig (1832). Reichenbach erklärte 1833 den Holzgeiſt für eine Miſchung von Meſit (welchen er für identiſch mit Brenzeſſiggeiſt hielt) und Weingeiſt. Dumas und Peligot publicirten 1834 ihre Forſchungen über den Holzgeiſt, welche die Analogie zwiſchen dem von ihnen unterſuchten Körper mit dem Weingeiſt — eine der wichtigſten Analogien, mit deren Kenntniß die organiſche Chemie je bereichert worden iſt — in das klarſte Licht ſetzten. Ihre Reſultate hinſichtlich der Zuſammenſetzung des Holzgeiſtes ſtimmten indeß mit denen von Liebig nicht überein, und Berzelius vermuthete 1839, der Holzgeiſt könne verſchiedene Flüſſigkeiten enthalten, was ſpätere Unterſuchungen auch beſtätigten. — Daß die verſchiedenen Theorien über die Conſtitution des Weingeiſtes, welche zu jener Zeit discutirt wurden, auch auf den im Holzgeiſt befindlichen, dem Weingeiſt analogen, Körper angewandt, und welche rationelle Benennungen in Folge deß dem letzteren beigelegt wurden, iſt bekannt.

Organiſche Säuren.

Die erſte bekannte organiſche Säure war der Eſſig, und lange Zeit wurde jede Säure in organiſchen Subſtanzen als Eſſig bezeichnet. So ſagt ſchon Plinius, wo er von dem Feigen-Milchſaft ſpricht: Fici succus laeteus aceti naturam habet, itaque coaguli modo lac contrahit. Ob Geber in ſeiner Summa perfectionis magisterii Flüſſigkeiten, welche andere organiſche Säuren (Weinſteinſäure, Aepfelſäure und Gerbſäure oder Gallusſäure) enthalten, von dem Eſſig unterſchieden hat, vermag ich nicht zu beſtimmen; er ſagt, wo er de solutionibus handelt: Solutio rei siccae in aqua est reductio, quoniam omnis solutionis perfectio adducitur cum aquis subtilibus et maxime acutis et acribus, faecem nullam habentibus, sicut est acetum distillatum, et uva acerba, et pyra multae acritudinis, et mala granata similiter (dieſe etwa nur durch ein Filter? vergl. Theil II, Seite 26) distillata, et his similia. — Auf einen Gehalt an Eſſig deuten die Namen hin, welche man den kleeſäurehaltigen Pflanzen beilegte (acetosa, acetosella); mit ſcharfem Eſſig verglich man gegen das Ende des 17. Jahrhunderts die Ameiſenſäure, und als man dieſe zuerſt künſtlich darſtellte (1774), hielt man ſie gleichfalls für Eſſigſäure. Erſt in der zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts wurden mehrere organiſche Säuren als eigenthümliche erkannt, obwohl ſchon früher einzelne Säuren in ihrer Verbindung mit Alkali, aber nur ihrem Vorkommen nach, als weſentliche Salze der Pflanzen (zuerſt hauptſächlich durch Angelus Sala) unterſchieden worden waren. Doch blieb immer noch die Anſicht herrſchend, es gebe Eine organiſche Säure, welche einfacher ſei als die anderen, und die letzteren ſeien nur als Modificationen der erſteren anzuſehen. Als dieſe einfachſte vegetabiliſche Säure wurde von den letzten Phlogiſtikern die Eſſigſäure be-

Einleitung.

leitung. trachtet, beſonders nach den von Hermbſtädt und Weſtrumb angegebenen Beobachtungen, daß ſich die anderen Säuren durch Gährung, oder durch trockne Deſtillation, oder durch fortgeſetzte Behandlung mit Salpeterſäure oder Chlor, oder durch Erhitzen mit Braunſtein für ſich oder mit Vitriolſäure, in wahren Eſſig verwandeln laſſen ſollten. Dieſe Anſicht, daß die Eſſigſäure die einfachere vegetabiliſche Säure ſei, und einen großen Theil der Miſchung vieler anderen organiſchen Säuren ausmache, trug ſich auch in die antiphlogiſtiſche Chemie über, unter deren Vertretern ſie mehrere Anhänger fand; dieſe Anſicht ſchien um ſo gegründeter zu ſein, da erwieſen wurde, daß mehrere Säuren, namentlich durch trockne Deſtillation erhaltene, welche als eigenthümliche betrachtet worden waren, nur verunreinigte Eſſigſäure ſind. An das Beſtehen dieſer Anſicht knüpfen ſich noch in dem Anfange dieſes Jahrhunderts die vielfachen Behauptungen, daß gewiſſe Säuren nur modificirte Eſſigſäure ſeien, wie ſie z. B. durch Fourcroy und Vauquelin für die Ameiſenſäure, die Milchſäure, die Brenzweinſäure, durch Bouillon-Lagrange für die Gallusſäure und Aepfelſäure ausgeſprochen wurden.

ſſigſäure. Den Alten war bereits der Eſſig bekannt; in den Schriften des alten Teſtaments wird deſſelben erwähnt. Angeführt wurde ſchon im III. Theile, Seite 8, daß bei den Alten ſich der Begriff und die Benennung von Säure im Allgemeinen von dem Eſſig ableiteten, und daß den Iſraeliten bereits bekannt war, wie der Eſſig mit gewiſſen Subſtanzen Efferveſcenz hervorbringen kann. Daß den Alten die Eigenſchaft des Eſſigs, Milch zum Gerinnen zu bringen, bekannt war, wurde in dem zunächſt Vorhergehenden erwähnt. Dioskorides und Plinius theilen Vieles über die arzneilichen Wirkungen des Eſſigs mit, Erſterer Nichts, Letzterer wenig über ſeine chemiſchen Eigenſchaften (nur, daß der Eſſig viele Kraft habe, zu zertheilen, und mit [kalkiger] Erde aufbrauſe: Aceto summa vis est in refrigerando, non tamen minor in discutiendo; ita fit ut infusum terrae spumet). Am zuerſt angeführten Orte wurde auch ſchon von den übertriebenen Meinungen geſprochen, welche die Alten über die auflöſende Kraft des Eſſigs auf Felſen hatten.

Der Eſſig der Alten war roher Weineſſig; ihn im reineren Zuſtande

als deſtillirten Eſſig zu erhalten, gelang erſt den Alchemiſten. Geber, im 8. Jahrhundert, lehrt die Reinigung des Eſſigs auf dieſe Art in ſeiner Schrift de investigatione magisterii. Er ſagt: Aceti acerrimi, cujuscunque genera, subtiliantur et depurantur, et illorum virtus sive effectus per distillationem melioratur; nach ihm können durch die Deſtillation die überſchüſſige Feuchtigkeit und die erdigen Verunreinigungen abgeſchieden werden. Auch Alzaharavius oder Albucafes, um 1100, ſchrieb dieſe Reinigung des Eſſigs vor; ſeine Schrift Servitor enthält eine Vorſchrift albificandi acetum, wie ſich die lateiniſche Ueberſetzung ausdrückt; es wird der Rath gegeben, bei ſchwachem Feuer zu deſtilliren, weil ſonſt das Deſtillat nicht weiß ausfalle. Basilius Valentinus, im 15. Jahrhundert, wußte, daß bei der Deſtillation des Eſſigs im Anfang ſchwächere, ſpäter ſtärkere Säure übergeht, und er ſtellte das Verhalten des Eſſigs in dieſer Beziehung dem des Weingeiſtes gegenüber; in ſeinem Tractat »vom großen Stein der uralten Weiſen« ſagt er: »In ſeiner« (des Weingeiſtes) »Diſtillation gehet der Geiſt am erſten, und die Phlegma zuletzt; ſobald er aber durch langwierige Wärme zu Eſſig gemacht wird, iſt ſein Geiſt nicht mehr ſo flüchtig wie zuvor, denn in Diſtillirung des Eſſigs gehet das Waſſer oder aquosität am erſten, und der spiritus am letzten«. Wahrſcheinlich kannte auch Baſilius ſchon die ſtärkere, aber unreine Säure, welche durch Deſtillation von Grünſpan erhalten wird, und die er als oleum vitrioli bezeichnet, wie auch der kryſtalliſirte Grünſpan bei ihm ein Vitriol genannt wird; er ſagt in ſeinem Tractat »von den natürlichen und übernatürlichen Dingen«: »Nimm das rechte oleum vitrioli, ſo aus dem Vitriol des Grünſpans gemacht«. (Umgekehrt heißt auch bei den Alchemiſten das Vitriolöl manchmal der philoſophiſche Eſſig.) Auf dieſe Gewinnung von ſtarkem Eſſig machte ſpäter wieder Tachenius in ſeinem Hippocrates chymicus (1666) aufmerkſam, welcher das ſo erhaltene Präparat für van Helmont's Alkaheſt (vergl. Theil II, Seite 241 ff.) hielt. Es wurde als spiritus Veneris (esprit de Vénus in N. Lemery's Cours de chymie, 1675), Kupferſpiritus, acetum radicatum oder radicale (acetum radicatum kommt ſchon in Libavius' Alchymia, 1595, vor, bedeutet aber hier, und noch bei ſpäteren Schriftſtellern, den Körper, welcher aus dem Rückſtande von der Deſtillation des rohen Eſſigs durch ſtarke Hitze auszutreiben ſei), Radicaleſſig bezeichnet. Beſſere Methoden, ſtarken Eſſig darzuſtellen, lehrte Stahl, und zwar in ſeinen Observationibus chymico-physico-medicis

Eſſigſäure. Methoden, ſie rein darzuſtellen.

Eſſigſäure. ethoden, ſie rei er darzuſtellen.

(1697), ſchwachen Eſſig gefrieren zu laſſen und die flüſſig bleibende ſtärkere Säure von dem Eis zu trennen, und in ſeinem Specimen Becherianum (1702), Alkali mit Eſſig zu neutraliſiren, abzudampfen, und mit Schwefelſäure zu deſtilliren (acetum, si sale alcali saturetur, aquositatis bona pars potior leniter exhalare permittatur, tandem spiritus aut oleum vitrioli instilletur, regeneratur acetum, fortificatum seu concentratum); die letztere Vorſchrift gab er auch in ſeiner »ausführlichen Betrachtung von den Salzen« (1723), und er fügte hier hinzu, man könne ſo auch aus dem Bleizucker durch Vitriolöl die Eſſigſäure ſcheiden. Er erwähnte hier auch der Entzündbarkeit des durch ſtarke Hitze aus den Grünſpankryſtallen ausgetriebenen Eſſigs. (Früher war immer behauptet worden, der Eſſig unterſcheide ſich von dem Weingeiſt durch ſeine Unentzündlichkeit; nur Vigani hatte in ſeiner Medulla Chemiae [1658] angegeben, die bei der Deſtillation von Eſſig zuerſt übergehende Flüſſigkeit ſei brennbar, in Beziehung auf welche Angabe Boerhave in ſeinen Elementis Chemiae, 1732, zeigte, daß dieſe Erſcheinung nur bei ganz friſchem, nicht ausgegohrenem Eſſig ſtatthabe, ſofern dieſer noch etwas Weingeiſt enthalte.) Auf daſſelbe machte der Graf von Lauraguais 1759 aufmerkſam, und fand außerdem, daß der mit concentrirte Kupferſpiritus kryſtalliſiren könne, was der Marquis von Courtenvaux 1768 beſtätigte. Durande, welcher an der Bearbeitung des von Morveau 1777 herausgegebenen Lehrbuchs der Chemie (vergl. Theil I, Seite 323 ff.) Theil hatte, wollte darin den feſten Eſſig als vinaigre glacial bezeichnet haben; davon ſtammt die jetzt noch immer gebräuchliche Benennung Eiseſſig. Weſtendorf ſchlug in ſeiner Dissertatio de optima acetum concentratum — — conficiendi ratione (1772) vor, die Eſſigſäure an Natron, ſtatt des von Stahl angewandten Kali's, zu binden und mit Schwefelſäure auszutreiben; der ſo dargeſtellte ſtarke Eſſig wurde oft als Weſtendorf'ſcher bezeichnet. Lowitz entdeckte endlich 1789, daß wäſſerige, aber reine, Eſſigſäure, wiederholt über Kohlenpulver abgezogen, ſo ſtark wird, daß ſie in der Kälte kryſtalliſirt (er nannte ſie dann eisartige Eſſigſäure), und theilte ſein Verfahren 1790 umſtändlicher mit; er bemerkte noch, daß auch die reinſte Eſſigſäure entzündlich ſei.

ſtehung bei der ckenen Deſtilla- ion organiſcher Subſtanzen.

Ich weiß nicht anzugeben, wann man zuerſt auf die bei der trocknen Deſtillation von vegetabiliſchen Subſtanzen ſich bildende Säure geachtet hat. Glauber ſpricht davon in ſeinen Furnis novis philosophicis (1648), aber in einer Weiſe, die glauben machen muß, der Holzeſſig ſei ſchon

Essigsäure. Entstehung bei trocknen Destillation organischer Substanzen

ıher bekannt geweſen. In der angeführten Schrift lehrt Glauber, ie man ſauren Spiritum oder Acetum von allen vegetabiliſchen Dingen ıchen ſoll«. In einen Apparat, der zugleich Ofen und Deſtillirblaſe iſt, l man glühende Kohlen werfen, und darauf Holz; »indem das Holtz ıbrennet, ſo gehet ſein spiritus acidus davon, wird in den Recipienten ndensirt, und in dem untergeſetzten Geſchirre aufgefangen; welcher an ſchmack nicht viel anders iſt, als ein gemeiner Eſſig, darumb er auch ıetum Lignorum gennand wird«. Namentlich zu chemiſchen Arbeiten ſei nach der Rectification, eben ſo gut, als ein Acetum Vini. — Boyle ıt in ſeinem Chemista scepticus (1661), Holz gebe bei der trocknen De- ation oleum, spiritum, acetum, aquam et carbones. Boerhave ſagt ſeinen Elementis Chemiae (1732), acida acetosa entſtehen durch Ein- ung der Hitze auf vegetabiliſche Subſtanzen. — Dieſe Ausſagen, daß die erhaltene Säure identiſch mit dem Eſſig ſei, können auf richtiger Er- ntniß beruhen; ſie können aber auch darin ihren Grund haben, daß man ıher jede organiſche Säure mit dem Eſſig verwechſelte (vergl. Seite 331). päter wenigſtens, als man die verſchiedenen organiſchen Säuren genauer terſuchte, unterſchied man auch die Holzſäure von der Eſſigſäure, nament- nach den Verſuchen, welche Göttling 1779 mit der erſteren ange- lt hatte; in Lavoiſier's Traité élémentaire de chimie (1789), in ırcroy's Elémens d'histoire naturelle et de chimie (1794) und den deren Lehrbüchern der damaligen Zeit wurde das acide pyro-ligneux eine eigenthümliche Säure betrachtet. Fourcroy und Vauquelin ten 1800, daß ſowohl die Holzſäure, als auch die brenzliche Schleim- re oder brandige Zuckerſäure (wie das ſaure Deſtillations-Product von cker, Gummi, Honig, Stärkemehl u. ſ. w. benannt und als eigenthüm- e Säure unterſchieden worden war) nur mit brenzlichem Oel verunrei- te Eſſigſäure ſei. — Daß die bei der trocknen Deſtillation thieriſcher Sub- nzen entſtehende Säure (welche Berthollet 1798 für eine eigenthüm- e gehalten, und acide zoonique genannt hatte) nur Eſſigſäure ſei, die t einer thieriſchen Materie vermiſcht ſei, zeigte Thénard 1802.

Bildung und Constitution.

Die früheren Anſichten über die Bildung der Eſſigſäure ſind ziemlich klar; doch ſtimmen ſie meiſtens darin unter ſich überein, daß man an- hm, es trete einer geiſtigen Flüſſigkeit bei ihrer Umwandlung in Eſſig : Nichts zu, dieſe Veränderung beruhe lediglich auf einer Umſetzung der ſtandtheile der Flüſſigkeit, nicht aber auf Verbindung mit einem anderen

Eſſigſäure. Bildung und Conſtitution.

Körper. So ſagt Baſilius Valentinus in ſeinem Tractat »von dem großen Stein der uralten Weiſen« über dieſe Veränderung: »Obwohl eben die Materia vor Augen, ſo zuvor in dem Gefäß geweſen, ſo hat es doch viel ein ander Eigenſchaft überkommen, dieweil es nicht mehr Wein, ſondern durch die Putrefaction und Fäulung der ſtetigen Wärme transmutirt und zu Eſſig worden«. Nachher nahm man an, der Weingeiſt werde durch Aufnahme ſalziger Partikeln (namentlich des Weinſteins) zu Eſſig. Becher meint in ſeiner Physica subterranea (1669), der Eſſig unterſcheide ſich dadurch von dem Weingeiſt, daß der erſtere mehr ſalziges (ſaures), der letztere mehr ſchwefliges (brennbares) Element in ſich enthalte; aciditas vini oritur, cum partes sulphureae rarefiunt, fermentant, et subtiliores salinas partes secum avehunt, miscent, et rarefaciunt, cum deinde accedente ulteriori calore reliquae salinae partes quoque rarefiunt, acetum producitur. — Acetum gravior fit (als der Weingeiſt) ob admixtas, excitatas et praedominantes partes salinas, quae sulphureo spiritui adhaerent, eumque tamquam subtilem saponem, aut alcali, faciunt. Der Weingeiſt gehe in die Zuſammenſetzung des Eſſigs mit ein, und Diejenigen ſeien im Irrthum, welche den Wein kochen, damit der Geiſt verfliege und der Rückſtand um ſo ſchneller ſauer werde; nam cum acetum mixtum sit, quod non tantum ex salinis, sed etiam ex sulphureis partibus constat, male fit, si potiores aceti partes arceantur. Der Eſſig bilde ſich auch, ohne daß Weingeiſt entweiche, und zwar werde der Wein ſelbſt in einem hermetiſch verſchloſſenen Glasgefäß zu ſtarkem Eſſig, wenn auch nur langſam; nam cum extrinseco calore interna corpuscula salina rarefieri, ac partes sulphureas circumdare, imo vincere debeant, longius tempus requiritur. — N. Lemery glaubte wirklich in ſeinem Cours de Chymie (1675), mit der Bildung des Eſſigs ſei eine theilweiſe Verflüchtigung des Weingeiſtes weſentlich verbunden, ſtimmte aber im Uebrigen mit Becher überein. Les vins deviennent aigres par la dissolution qui se fait de leur tartre dans une seconde fermentation; cette dissolution se fait ordinairement quand le vin commence à vieillir; il se fait quelque dissipation des esprits les plus subtils, car le tartre s'introduisant à leur place, il fixe et il embarasse le reste des esprits qui sont restez dans le vin, en sorte qu'ils ne font plus aucune action. Cette fixation fait que le vin aigrissant diminue fort peu en quantité; et il ne se trouve que bien peu de tartre dans les barils où l'on a fait le vinaigre. Spi-

ter ſagt er noch einmal, daß l'acide du vinaigre consiste dans un sel essentiel ou tartareux. — Stahl meint an einer Stelle ſeiner Zymotechnia (1697), wie Becher, die Eſſigſäure ſei eine innige Vereinigung von Säure und Weingeiſt, und der letztere ſei in dem Eſſig enthalten (vergl. unten bei Aceton); an einer anderen ſagt er, es werde wohl bei der Eſſiggährung ein großer Theil des Weingeiſtes entmiſcht, und dieſer trage zur Bildung der Eſſighefe bei. Mit dieſen Erklärungen beruhigte man ſich längere Zeit; Macquer meinte 1778 in ſeinem Dictionnaire de chymie, man könne ſich zwar über den Vorgang bei der Eſſiggährung keinen deutlichen Begriff machen, aber es ſcheine, als ob dabei eine innige Verbindung der ſauren Theile des Weins mit den brennbaren vor ſich gehe. Eſſigſäure. Bildung und Eigenſchaften.

Als man die Gasarten genauer ſtudirte und fand, daß die gewöhnliche Salzſäure, die Flußſäure und andere aus Waſſer und einem abſorbirten Gas beſtehen, glaubte man, dies ſei auch bei dem Eſſig der Fall. Prieſtley behauptete in ſeinen Experiments and Observations on different Kinds of air (1775), in dem Eſſig ſei ein vegetable acid air enthalten, nahm aber dieſe Angabe in ſeinen Experiments and Observations relating to various Branches of natural Philosophy (1779) wieder zurück.

Daß die Eſſigſäure aus dem Weingeiſte durch Sauerſtoffaufnahme entſtehe, behauptete zuerſt Lavoiſier in ſeiner Abhandlung über die Zerlegung des Waſſers durch vegetabiliſche und organiſche Subſtanzen, welche in den 1788 publicirten Abhandlungen der Pariſer Akademie für 1786 enthalten iſt. In dem Traité élémentaire (1789) ſagt er, es folge dies daraus, daß der Wein nur unter Einwirkung der Luft zu Eſſig werde, daß ſich dabei das Luftvolum verringere, und daß man Wein in Eſſig verwandeln könne, indem man ihn auf andere Weiſe oxydire. — Wo er in dieſer Schrift über die Weingährung handelt, betrachtet er die Zuſammenſetzung der waſſerfreien Eſſigſäure als bekannt und ſtützt darauf eine Rechnung (ſeine Angabe iſt, auf Procente berechnet: 25,0 Kohlenſtoff, 6,3 Waſſerſtoff, 68,7 Sauerſtoff); wo er von der Eſſiggährung handelt, ſagt er, das Verhältniß der Elemente in der Eſſigſäure ſei noch nicht bekannt. — Der Sauerſtoffgehalt der Eſſigſäure war indeß von Lavoiſier und ſeinen Anhängern ſchon früher, der Analogie nach, vermuthet worden, und es behauptete Berthollet 1786 (in den Pariſer Memoiren für 1783), der (aus Grünſpan durch Deſtillation erhaltene) Radicaleſſig ſei ſauerſtoffreicher, als der gewöhnliche Eſſig. In Folge deſſen unterſchieden die franzöſiſchen Che-

Eſſigſäure. Bildung und Conſtitution.

miker bei Aufſtellung der antiphlogiſtiſchen Nomenclatur (1789) acide aceteux und acide acetique, und obgleich Lavoiſier in ſeinem Traité (1789) ausdrücklich ſagte, es müſſe dies erſt noch durch entſcheidendere Verſuche bewieſen werden, nahmen doch Viele dieſe Verſchiedenheit, eine eſſichte und eine Eſſigſäure, an. Adet zeigte 1798, daß dieſer Unterſchied nicht gegründet ſei; Chaptal wollte ihn hingegen beibehalten haben, und behauptete, die Eſſigſäure enthalte weniger Kohlenſtoff als die eſſichte Säure. Dabit vertheidigte noch 1801 die Anſicht, der Sauerſtoffgehalt ſei in der erſteren Säure größer, als in der letzteren. Trommsdorff erklärte ſich 1799 dafür, daß beide Säuren als identiſch anzuſehen ſeien; definitiv wurde dieſer Gegenſtand durch Darracq's Verſuche (1802) entſchieden, und Berthollet ſelbſt meinte 1803 in ſeiner Statique chimique, die Behauptung, neben der Eſſigſäure exiſtire noch eine, die ſich dazu verhalte wie ſchweflige oder phosphorige Säure zur Schwefel- oder Phosphorſäure, ſei une exubérance d'une théorie féconde et nouvelle geweſen.

Prouſt behauptete 1803, in die Zuſammenſetzung der Eſſigſäure gehe auch Stickſtoff mit ein; was durch Trommsdorff 1805 widerlegt wurde. — Die quantitative Zuſammenſetzung dieſer Säure wurde zuerſt durch Berzelius 1814 richtig beſtimmt; zu derſelben Zeit wurde die des Alkohols durch Th. v. Sauſſure ermittelt, und damit waren die nöthigen Vorkenntniſſe zur Erklärung, wie der letztere in die erſtere verwandelt wird, erlangt. — Lavoiſier's Nachfolger hatten meiſt angenommen, der Alkohol bilde durch Oxydation neben der Eſſigſäure auch Kohlenſäure, und Sauſſure hatte 1804 behauptet, die erzeugte Kohlenſäure betrage dem Raume nach ebenſo viel, als Sauerſtoffgas bei der Umwandlung abſorbirt werde. Zu einer beſſeren Einſicht leiteten vorzüglich die Wahrnehmungen über die Einwirkung des Platinſchwarzes auf Alkohol (vergl. Seite 226). Döbereiner fand 1822, daß ſich hierbei nur Eſſigſäure und Waſſer, und keine Kohlenſäure, bilden; er ermittelte die Quantität des zur Eſſigbildung nöthigen Sauerſtoffs und gab für die Entſtehung des Eſſigs aus Weingeiſt die noch jetzt als richtig anerkannte Erklärung. Der Erkenntniß, daß die Eſſigbildung eine Art Verbrennungsproceß des Alkohols ſei, folgte die rationelle Begründung der Schnelleſſigfabrication ſogleich nach.

Die Eigenſchaft des Eſſigs, Metalle anzugreifen, war den Alten wohlbekannt; an dem Golde ſchätzte man vorzüglich, daß es vom Eſſig nicht verändert werde (vergl. Seite 205). So waren die eſſigſauren Salze die

erſten künſtlich dargeſtellten Salze; zu der Betrachtung der früheren Kenntniſſe über dieſelben wollen wir uns jetzt wenden.

Eſſigſaures Kupferoxyd.

Sehr frühe wurde bereits das eſſigſaure Kupferoxyd bereitet; Theophraſt (um 300 vor Chr.) ſpricht davon in ſeiner Schrift *περὶ λίθων* (über Mineralien). Nachdem er die Bereitung des Bleiweißes beſchrieben hat (vergl. Seite 135), ſagt er, auf ähnliche Weiſe entſtehe auch der Grünſpan (*ἰός*); Kupfer werde über Weintreſtern (*ὑπὲρ τρυγός*, welches Wort auf jeden Abfall von der Weinbereitung, Treſtern, Hefen und Weinſtein bezogen wurde) gelegt, und was ſich daran anſetze, abgeſchabt. Dioskorides ſagt, Grünſpan (geſchabter Grünſpan, *ἰὸς ξυστός*, wie er ihn nennt) entſtehe, indem man ein kupfernes Gefäß oder eine Kupferplatte über ſtarkem Eſſig aufhänge, oder indem man Kupfer über ſaure Treſtern (*στέμφυλα ὀξίζοντα*) ſchichte, oder den Abfall von der Bearbeitung des Kupfers mit Eſſig benetze. Häufig wurde indeß damals der Grünſpan mit anderen Kupferverbindungen verwechſelt; ſo ſagt Dioskorides, zwei Arten von Grünſpan entſtehen in den cypriſchen Kupferbergwerken, eine, welche auf dem Erz ausblühe, und eine, welche im Sommer aus einer Grube ausfließe. Ebenſo heißt bei ihm auch ein grünes Kupferpräparat, welches durch Reiben von Urin in einem kupfernen Mörſer bereitet wurde, *ἰός* (vergl. Seite 167). Plinius theilt über den Grünſpan faſt daſſelbe, wie Dioskorides, mit. Wie die Alten die Verfälſchungen dieſes Präparates, — Bimsſtein oder Eiſenvitriol — erkannten, habe ich ſchon im II. Theile, Seite 51, beſprochen.

Ich habe bereits Seite 169 der Unſicherheit erwähnt, welche hinſichtlich der Bedeutung des Wortes cuperosa in den Ueberſetzungen von Geber's Schriften ſtattfindet. In ſpäterer Zeit ging dieſes Wort (namentlich couperose in der franzöſiſchen Sprache) auf Kupfervitriol und ſelbſt auf Vitriol ganz im Allgemeinen; es iſt indeß möglich, daß der von Geber gebrauchte Ausdruck, welchen die Ueberſetzer durch cuperosa wiedergaben, eigentlich Grünſpan bedeutete. In dieſem Falle wäre wohl Geber als der Entdecker des kryſtalliſirten eſſigſauren Kupfers zu betrachten; in ſeiner Schrift de investigatione magisterii heißt es: De cuperosae praeparatione: cuperosa dissolvenda est in aceto distillato, clarificanda per filtrum, et congelanda, et sic est munda. — Wahrſcheinlich kannte auch Basilius Valentinus den kryſtalliſirten Grünſpan; die Stellen, welche

eſſigſaures Kupferoxyd.

darüber zu handeln ſcheinen, ſind indeß dadurch undeutlich, daß Baſilius beſtimmt manchmal unter Eſſig Schwefelſäure verſteht (vergl. Seite 333); wo er mitunter Auflöſung des Kupfers in Eſſig, Calciniren des entſtehenden Vitriols an der Luft, Austreiben der Säure durch ſtarke Hitze, Auflöſen von Eiſen in der ſo erhaltenen Säure, Calciniren und Deſtilliren des gebildeten Eiſenvitriols und Bereitung einer ſtarken Säure, von welcher man im Waſſerbad das Phlegma abziehen könne (vergl. Seite 303 des III. Theils), vorſchreibt, muß er nothwendig unter Eſſig Schwefelſäure verſtanden haben, denn nur auf dieſe Säure paßt, was er angiebt. Unter den vielen Vorſchriften, Grünſpan in Eſſig zu löſen und zu einem Vitriol (einem kryſtalliſirten Metallſalz) zu machen, mögen indeß auch manche auf wirklichen Eſſig Bezug nehmen. Die Bereitung des kryſtalliſirten eſſigſauren Kupfers iſt den ſpäteren Chemikern bekannt; in der 1789 aufgeſtellten antiphlogiſtiſchen Nomenclatur wurde es von dem gemeinen Grünſpan als acétite de cuivre cristallisé vom acétite de cuivre avec excès d'oxide de cuivre unterſchieden.

Für den Körper, welcher bei den Griechen *lógi* bei den Römern aerugo hieß, kommen im Deutſchen die Bezeichnungen Grünſpan und Spangrün ſchon im 15. Jahrhundert vor. Schon zu jener Zeit war die Anſicht herrſchend, dieſe Bezeichnung bedeute eigentlich Spaniſchgrün (aerugo, Grünſpan oder Spanſchgrün, quod primo ab Hispanis ad Germanos sit allata, erklärt Agricola); Andere erklären das Wort ſo, daß es eigentlich Kupferſpan-Grün (von der Anwendung von Kupferſpänen zu ſeiner Bereitung) bedeuten ſolle.

eſſigſaures Zinkoxyd und Eiſenoxyd.

Geber ſcheint bereits eſſigſaures Zinkoxyd gekannt zu haben; Tutia calcinatur, et resolvitur in aceto distillato, et sic est praeparata, ſagt er in der Schrift de investigatione magisterii. Ebendaſelbſt iſt von dem eſſigſauren Eiſenoxyd die Rede: Crocus ferri dissolvendus est in aceto distillato, et est clarificandus, et haec aqua rubicunda, crocea congelata, dat tibi crocum aptum, et est factum.

eſſigſaures Kali.

Eſſigſaures Kali in Auflöſung war, nach Plinius, ſchon bei den Alten als Arzneimittel gebräuchlich, freilich nur im unreinen Zuſtande, wie es durch Auflöſen von Aſche in Eſſig erhalten wurde. Raymund Lull erhielt dieſes Salz ſchon im feſten Zuſtande, als er Holzaſche mit Eſſig

auszog und abdampfte (vergl. Seite 6), ohne indeß die Eigenthümlichkeit Eſſigſaures K
deſſelben zu beachten. Philipp Müller, ein Arzt zu Freiburg im Breis-
gau, deſſen Miracula et mysteria chymico-medica 1610 zuerſt veröffent-
licht wurden, erwähnt darin des trocknen Salzes zuerſt unter dem Namen
terra foliata. — Die Eſſigſäure und die Weinſteinſäure wurden damals
nicht für verſchieden gehalten, und deshalb (auch mit Beziehung darauf, daß
das eſſigſaure Kali meiſt aus calcinirtem Weinſtein dargeſtellt wurde) erhielt
das Kaliſalz der erſteren Säure die Benennungen tartarus vini oder tar-
tarus regeneratus (ſo in Tachenius' Hippocrates chymicus, 1666,
und noch in Boerhave's Elementis chemiae, 1732), arcanum tartari u. a.

Das eſſigſaure Ammoniak wurde im Anfange des 17. Jahrhunderts Eſſigſaures Am
moniak.
als Arzneimittel bekannt, wo es Raymund Minderer, ein aus Augs-
burg gebürtiger und 1621 verſtorbener Arzt, beſonders empfahl, nach wel-
chem es auch als spiritus oder liquor ophthalmicus Mindereri bezeichnet
wurde. Daß dieſes Arzneimittel aus Eſſigſäure und flüchtigem Laugenſalz
beſtehe, zeigte Tachenius in ſeinem Hippocrates chymicus 1666. Oft
wurde während der vorigen Jahrhunderte dieſes Präparat auch als sal am-
moniacum liquidum oder flüſſiger Salmiak bezeichnet, weil es das einzige
Ammoniakſalz war, das man nur in dem flüſſigen Zuſtande kannte. —
Eſſigſaures Natron ſtellte ſchon Duhamel 1736 dar (vergl. Seite 32); Eſſigſaures Nat
im kryſtalliſirten Zuſtande ſcheint es zuerſt J. F. Meyer zu Osnabrück
erhalten zu haben, welcher deſſelben in ſeinen »alchymiſtiſchen Briefen«
1767 erwähnt.

Das neutrale eſſigſaure Bleioxyd kannte Baſilius Valentinus Eſſigſaures Bl
oxyd.
im 15. Jahrhundert. In ſeiner »Wiederholung des großen Steins der
uralten Weiſen« ſagt er: »Da der diſtillirte reine Eſſig auf den zerſtörten
Saturnum gegoſſen und in der Wärme der heiligen Marien« (im Waſſer-
bad) »erhalten wird, ſo verlieret er ſeine Säure ganz und gar, und wird
ſüße wie ein Zucker; dann des Eſſigs zwei oder drei Theile davon abdiſtillirt,
und in Keller geſetzt, ſo wirſt du ſchöne weiße durchſichtige Steine finden,
gleich den Cryſtallen«. In ſeinen »Schlußreden« giebt er an: »Man extra-
hirt vom calcinirten Saturno mit aceto distillato ein cryſtalliſch Saltz«.
Am ausführlichſten ſpricht er über die Bereitung des Bleizuckers in ſeinen
»Handgriffen«, wo er vom Particular Saturni handelt; hier lehrt er ihn
aus Bleiweiß darſtellen, und meint, »die Cryſtalle ſehen wie ein ſchöner

eſſigſaures Bleioxyd.

geläuterter Zucker oder Salpeter«. Bald wurde dieſer Körper auch allgemein als Bleizucker bezeichnet; saccharum plumbi quintessentiale heißt er in Libavius' Alchymia (1595).

Das baſiſch eſſigſaure Bleioxyd wurde noch früher dargeſtellt; auf daſſelbe geht wohl folgende Stelle aus Geber's Schrift de investigatione magisterii: Cerussa dissolvenda est, in aceto purificanda, deinceps a grossioribus, et id quod ut lac emanaverit, congelandum est in sole, vel lento igne, et est praeparata. Daß eine ſolche Auflöſung ſich ſo leicht weiß trübt, ließ ſie noch lange Zeit als lac, gewöhnlich als lac virginale, bezeichnen. Mitunter wurde auch das milchige Anſehen noch ſtärker dadurch hervorgebracht, daß man zu der eſſigſauren Bleilöſung Alkali ſetzte; ſo ſagt Thomas von Aquino (im 13. Jahrhundert) in ſeiner Schrift de esse et essentia mineralium, man erhalte lac virginis durch Auflöſen von Bleiglätte in Eſſig, und Vermiſchen mit Alkali. Lac virginis ad caerussandam faciem wird nach Libavius' Alchymia (1595) dargeſtellt durch Auflöſen von Blei in Eſſig; solvitur in lacteum liquorem. N. Lemery ſagt in ſeinem Cours de chymie (1675) von der Löſung des Bleiweißes in Eſſig: quand on le mesle avec beaucoup d'eau, il se fait un lait qu'on appelle virginal. Bei Boerhave hat lac virginale dieſelbe Bedeutung, aber lac virginis geht bei dieſem Schriftſteller auf eine mit Waſſer verſetzte geiſtige Löſung von Benzoëharz. — Eine Löſung von baſiſch eſſigſaurem Bleioxyd wurde beſonders ſeit 1760 öfters als Heilmittel angewandt, zu welcher Zeit es hauptſächlich der Franzoſe Goulard empfahl, nach dem es auch als Goulard's Bleiextract oder (mit Weingeiſt vermiſcht) als Goulard'ſches vegetomineraliſches Waſſer benannt wurde.

Aceton.

Bei der Deſtillation des Bleizuckers wurde ſchon ſehr früh die Bildung einer eigenthümlichen Flüſſigkeit beachtet, welcher ſpäter, gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts, nur wenig Aufmerkſamkeit geſchenkt wurde, und die erſt wieder in den letzteren Jahrzehnten die Aufmerkſamkeit der Chemiker auf ſich gezogen hat. — Man hat in neuerer Zeit den ganzen Inhalt von Ripley's (1471) geſchriebenem Compound of Alchymie oder dem »Buch der zwölf Thore« als auf die Darſtellung des eſſigſauren Bleis und ſeiner Deſtillationsproducte gehend betrachtet, welche Anſicht indeß bei näherer Einſicht jenes Tractates mehr als gewagt erſcheint; die Eigenſchaften, welche hier einzelnen myſteriös bezeichneten Körpern beigelegt werden, laſſen

ſich manchmal auf eine der genannten Subſtanzen beziehen, aber im Allge- Aceton.
meinen ſind ſie nicht damit in Uebereinſtimmung zu bringen, und wenn man die genannte Schrift mit ſteter Rückſicht auf jene Behauptung durchgeht, ſo erweiſt ſich dieſe nicht als wahrſcheinlich. — Ungewiß bin ich, ob die Angabe des Baſilius Valentinus in der »Wiederholung des großen Steins der uralten Weiſen« auf ein Deſtillationsproduct des Bleizuckers geht, wo er ſagt, man könne daraus ein rothes Oel bereiten. Gewiß iſt aber, daß man gegen das Ende des 16. Jahrhunderts dieſe Deſtillationsproducte auffing; Libavius ſagt in ſeiner Alchymia (1595), man treibe aus dem Bleizucker durch ſtarke Hitze die Quinteſſenz aus.

Genauer unterſuchte man dieſe Quinteſſenz während des 17. Jahrhunderts. Beguin ſagt in ſeinem Tirocinium chemicum (1608), der Bleizucker liefere bei der trocknen Deſtillation eine geiſtige und zwei ölartige (eine blutrothe und eine gelbliche) Flüſſigkeiten. — Boyle beſpricht in ſeinem Chemista scepticus (1661) hauptſächlich die Eigenthümlichkeit des geiſtigen Deſtillationsproductes, deſſen er an mehreren Stellen erwähnt, und von welchem er glaubte, es entſtehe aus dem Eſſig, indem dieſer einige ſeiner Beſtandtheile verliere und bei dem Blei zurücklaſſe. Facta per se sacchari Saturni distillatione, liquorem valde penetrantem deprehendi, sed nullatenus acidum, atque odore, aliisque qualitatibus, aeque ac sapore, a spiritu aceti vinosi discrepantem; qui spiritus quasdam suarum partium reliquisse videbatur, firmiter admodum capiti mortuo unitas, quod, naturae licet plumbeae, odore, colore etc. a minio differebat. — — — Si spiritum aceti vini calcinato plumbo affuderis, sal liquoris acidum sua cum metallis partibus, licet insipidis, commixtura sacchari-nam dulcedinem intra paucas horas acquiret; atque hae salinae partes, intenso igne a plumbo, cui immixtae erant, distillatae, post se metallum relinquent, in quibusdam qualitatibus ab eo, quod erat, alteratum, illaeque ipsae partim in corporis unctiosi, seu olei, partim in phlegmatis forma ascendent; ut plurimum vero in forma subtilis spiritus, qui, praeter complures qualitates novas quas nunc animus non est annotare, forti instructus est odore, admodum ab odore aceti diverso, saporeque penetranti, omnino tum ab aciditate spiritus aceti, tum a dulcedine sacchari Saturni discrepante. In den Experiments and Notes about the Producibleness of chemical Principles (1679) machte Boyle auch darauf aufmerkſam, daß bei der Deſtillation des eſſigſauren Kali's eine

Aceton. geiſtige Flüſſigkeit von durchdringendem Geruch und ſtarkem Geſchmack übergehe.

Boyle giebt an, daß mehrere Chemiker ſeiner Zeit die ölartigen Deſtillationsproducte des Bleizuckers für den verflüchtigten ſchwefligen (brennbaren) Beſtandtheil des Bleies hielten; er ſelbſt trat indeß dieſer Anſicht nicht bei. Ueber die Entſtehung des geiſtigen Deſtillats entwickelte zuerſt Becher beſtimmtere Anſichten, bei welchem auch zuerſt der Brennbarkeit dieſes Deſtillats deutlich erwähnt wird. Boyle hatte es wahrſcheinlich gefunden, daß dieſer geiſtige Körper aus dem Eſſig entſtehe, indem dem letzteren etwas von ſeinen Beſtandtheilen entzogen werde; Becher führte dieſes weiter aus, indem er ſeine Anſichten über die Conſtitution des Eſſigs dabei zu Grunde legte. Wie ſchon oben (Seite 283 u. 336) berichtet wurde, beſtimmte Becher den Unterſchied zwiſchen Weingeiſt und Eſſig dahin, daß der erſtere mehr ſchwefliges, der letztere mehr ſalziges (ſaures) Element enthalte, und er erklärte daraus, weshalb der erſtere brennbar, der letztere ſauer ſei. Daß aber in dem Eſſig auch noch ſchwefliges Element neben dem ſalzigen enthalten ſei, laſſe ſich daraus erweiſen, daß nach der Abſcheidung der ſalzigen Theilchen des Eſſigs dieſer zu einer brennbaren, alſo ſchwefliges Element vorwaltend enthaltenden, Flüſſigkeit werde; eine ſolche Abſcheidung gehe aber vor ſich bei der Deſtillation des Bleizuckers. So ſagt Becher in der Physica subterranea (1669): Cujus (ſeiner Anſicht über die Conſtitution des Eſſigs) veritas manifeste apparet, si spiritum aceti super plumbum fundas, quod rarefacta corpuscula aceti illico aggredietur, implebitque rarefactos spiritus poros, et novum mixtum seu decompositum faciet, quod saccharum Saturni, ob dulcedinem, vocare solent. Nam cum pori partium salinarum rarefactarum per intercompositionem corpusculorum plumbeorum satiantur et constringuntur, ex liquiditate in salis consistentiam, ex acredine in dulcedinem mutantur. — Interim particulis salinis ex parte sic constrictis et densatis, particulae sulphureae latitantes rursus liberantur; unde contingit, quod si spiritus aceti cum plumbo, in concluso vase per aliquod tempus digestus et dulcificatus, destilletur, non amplius spiritus aceti, sed rursus spiritus vini ardens in lucem prodeat. — — Caeterum si praefatum sic nuncupatum saccharum Saturni, intermistum calce Jovis (Zinnoxyd) vel arena vel terra fluxum prohibente, destilletur, ac igne fortiori urgeatur, oleum prodibit, quod partes quasdam plumbi secum avexit; quibus separatis

btilis spiritus oritur, magnarum virium tam interne quam externe. Acetum.
der Eſſig enthalte alſo brennbare Beſtandtheile in ſich, und diejenigen Che-
iker müßten mit ſchwacher Säure gearbeitet haben, qui spiritus ardentis
istentiam in saccharo Saturni prorsus negarint, et inter non-entia
ymica posuerint. Becher glaubte hier an eine wirkliche Wiederher-
llung des Weingeiſtes aus dem Eſſig; man darf ſich durch ſeine Behaup-
ng, dieſer spiritus ardens ſei verſchieden von dem spiritus aceti, nicht
der Annahme verleiten laſſen, er habe einen Unterſchied zwiſchen Wein-
ſt und Eſſiggeiſt (in der neueren Bedeutung dieſes Wortes) angenommen,
ıdern spiritus aceti bezeichnet bei ihm die reine Eſſigſäure. — Von der
ildung einer brennbaren Flüſſigkeit ſpricht Becher auch in ſeinem Alpha-
tum minerale (1682): Notandum est, reactione aceti spiritus super
ıodam testacco, condensari rursus particulas salinas, et prodire sul-
ureas, ut in mixto videmus, quod saccharum et spiritum ardentem
turni, improprie sic vocant. — Der Entſtehung dieſes brennbaren
rpers erwähnten bald noch andere Chemiker. N. Lemery lehrt in ſei-
n Cours de chymie (1675), den esprit ardent de Saturne durch De-
lation des Bleizuckers darzuſtellen, und er ſagt über die Entzündlichkeit
ſer Subſtanz: L'esprit de Saturne n'est inflammable, que par une
rtion d'esprit de vin, qui demeure toujours envelopée dans le vinaigre,
qui avait esté chariée avec les acides, dans les pores du plomb, lors
'on avait fait le sel de Saturne; car quand on pousse le feu, pour
ıtiller ce sel, les acides se brisent et laissent l'esprit de vin en liberté;
ssi l'esprit de Saturne n'a-t-il aucun goust acide. Stahl ſagt in
ıer Zymotechnia (1697): daß der Weingeiſt mit Säure zu Eſſig ver-
nden ſei, zeige das Experiment, wenn man Eſſig mit Blei ſättige und
itze; zuerſt gehe dann Waſſer über, dann aber ein brennbarer Spiritus,
iel deſſen durch die Hitze von dem ſauren Element getrennt werden könne,
ches letztere durch ſtärkere Anziehung zu dem Metall zurückgehalten werde.
heimnißvoller ſpricht über dieſen Gegenſtand Kunkel in ſeinem am
de des 17. Jahrhunderts geſchriebenen Laboratorium chymicum; er
t von dem Eſſig: »Man kann die Säure guten Theils in einen spiri-
n ardentem übertreiben, und wer da weiß, wie er den acetum destilla-
n guten Theils in einen spiritum vini verwandeln kann, der brauchet
von keinen Unterricht; wie ich denn auf dieſes Mal ſolches auch nicht
ren werde«; und weiter: »daß der Eſſig kein pures acidum alleine ſey,

Aceton. erhellet daraus, daß man ein gut Theil brennenden spiritum, durch einen beſonderen Zuſatz, welcher keines spiritus theilhaftig, davon ſcheiden und ſelbigen ganz verändern kann«.

Den Unterſchied dieſes brennbaren Spiritus von dem Weingeiſt erkannte Boerhave. In ſeinen Elementis chemiae (1732) ſpricht er von der Veränderung der Beſtandtheile der chemiſchen Verbindungen (vergl. Theil II, Seite 348), und beurtheilt dieſe auch danach, ob ein Salz bei der trocknen Deſtillation die Säure unverändert wieder fahren läßt. Si acetum stillatitium fortissimum ebulliendo calcem plumbi eroserit, hincque fuerit factum saccharum dictum Saturni: constabit quidem acido aceti attracto in elementa plumbi; verum quoties sal hic plumbi de retorto igne destillat violento, non reddet aceti spiritum, sed liquorem singularem, in igne inflammabilem. — — Fieri potest, ut acidae aceti partes quibusdam partibus plumbi sic adunentur, ut in destillatione renuant a se mutuo recedere, sed facilius unitae adscendant. Fallitur itaque qui putaret, acidum aceti attactu plumbi ita fuisse conversum in novum liquoris inflammabilis genus. Boerhave ſpricht in dem II. Theile ſeines Lehrbuchs auch von der Deſtillation des eſſigſauren Kali's, ſagt aber hier nur, man erhalte dabei ein wahres Oel.

Später wurde das entzündliche Deſtillat aus dem Bleizucker wenig mehr beachtet. H. M. Rouelle erwähnt noch deſſelben, aber kurz, in ſeinem Tableau de l'analyse chymique (1774); vier Jahre ſpäter gab Macquer in ſeinem Dictionnaire de chymie nur an, nach Bucquet's Beobachtung erhalte man durch Deſtillation des Bleizuckers eine übelriechende Eſſigſäure, welche viel ſchwächer ſei, als die durch Erhitzen von eſſigſaurem Kupfer dargeſtellte. Erſt 1805 wurde dieſer Gegenſtand wieder bearbeitet; Trommsdorff gab damals an, durch die trockne Deſtillation von eſſigſaurem Kali oder Natron werde eine Flüſſigkeit gebildet, welche das Mittel zwiſchen Alkohol und wahrem Aether halte. Die Gebrüder Derosne, Apotheker zu Paris, unterſuchten 1807 die eigenthümliche Flüſſigkeit, welche dem aus eſſigſaurem Kupfer deſtillirten Eſſig beigemiſcht iſt; ſie fanden, daß die ſtärkſte auf dieſe Art erhaltene Eſſigſäure ſpecifiſch leichter ſei, als die ſchwächere, bei der Deſtillation zuerſt übergehende, und daß jenes auf der Beimengung einer Flüſſigkeit beruhe, welche ſpecifiſch leichter ſei, als Waſſer, und welche den Aetherarten ähnlich ſei; ſie nannten dieſelbe Ether pyroacetique. Chenevix zeigte 1809, daß ſich bei der Deſtillation aller eſſig-

ſauren Salze immer dieſelbe eigenthümliche Flüſſigkeit bilde, die er Esprit pyro-acetique nannte, deren Eigenthümlichkeit er erwies, und von welcher er glaubte, ſie enthalte weniger Sauerſtoff als die Eſſigſäure. Macaire und Marcet d. J. unterſuchten denſelben Körper 1824, Matteucci 1831; Liebig beſtimmte in demſelben Jahre die Zuſammenſetzung deſſelben richtig. Die ſpäteren Unterſuchungen über das Aceton und die Betrachtungsweiſen über ſeine rationelle Conſtitution ſind bekannt.

Weinſteinſ. Frühere Erfah. gen und Anſ. über den Weis.

Mit der Bereitung des Weins mußte auch bald Anlaß zur Kenntniß des Weinſteins gegeben ſein; doch wird dieſer bei den Alten nicht durch einen beſonderen Namen bezeichnet, ſondern überhaupt als Abfall vom Wein oder Hefe, als τρύξ bei den Griechen, als faex vini bei den Römern. Daß damals ſchon Alkali aus dieſem Körper gebrannt wurde, habe ich bereits Seite 4 f. dieſes Theiles erwähnt. — Der Name Tartarus kommt bei den Alchemiſten erſt ſeit dem 11. Jahrhundert vor; er findet ſich bei Garlandus oder Hortulanus (vergl. Theil II, Seite 156), den man in jene Zeit ſetzt, und allen ſpäteren. Im Anfang wird dieſes Wort immer tartarum, ſpäter erſt tartarus geſchrieben. Das Wort tartar ſoll eine arabiſche Bezeichnung für Weinſtein ſein, und tartarum oder tartarus wären alſo nur Latiniſationen deſſelben; wie Paracelſus ſpäter dieſe Bedeutung von Tartarus mit der mythologiſchen des gleichlautenden griechiſchen Wortes in Zuſammenhang brachte, wurde ſchon Theil I, Seite 101, angeführt. Später bedeutet Tartarus die verſchiedenartigſten Dinge: alle Salze, welche aus der durch Brennen zu erhaltenden Baſis des Weinſteins dargeſtellt wurden, wie tartarus vitriolatus (ſchwefelſaures Kali), tartarus regeneratus (eſſigſaures Kali) u. a.; nach Paracelſus' Anſichten jeden freiwilligen Niederſchlag, auch aus thieriſchen Flüſſigkeiten (ſo wird noch bei van Helmont das Sediment aus dem Harn als tartarus urinae benannt); endlich jedes Salz einer vegetabiliſchen Säure, das dem Weinſtein irgend ähnlich iſt (ſo wird bei Angelus Sala das Sauerkleeſalz als tartarus bezeichnet); vorzugsweiſe ging das Wort jedoch immer auf den eigentlichen Weinſtein.

Die älteren Angaben über die Conſtitution des Weinſteins ſind meiſt ſehr undeutlich. Geber (vergl. Seite 331) ſcheint den weinſteinhaltigen Traubenſaft für eine Säure gehalten zu haben, ſofern er ihn als Auflöſungs-

Weinſteinſäure. Ältere Erfahrungen und Anſichten über den Weinſtein.

mittel dem Eſſig an die Seite ſtellt. Lange Zeit wurde faſt allgemein der Weinſtein ſelbſt nicht für ein Salz, im jetzigen Sinne dieſes Wortes, gehalten; man leugnete, daß Kali darin vor der Verbrennung bereits exiſtire (vergl. Theil III, Seite 42 ff.). Sehr oft wird der Weinſtein zwar ſchon in dem 17. Jahrhundert als ein ſalziger Körper bezeichnet, aber man muß ſich hier erinnern, daß das Wort Salz damals auch auf die Säuren ging, und für eine Säure hielt man den Weinſtein. Mit dieſer Säure glaubte man durch Behandlung mit Alkali ein Salz zu bilden, aus welchem eine zugeſetzte ſtärkere Säure die ſchwächere (den Weinſtein) wieder abſcheide; man erklärte auf dieſe Weiſe die Beobachtung, welche ſchon Stahl in dem Specimen Becherianum (1702) mittheilte, daß nämlich ein ſehr reiner Weinſtein durch Sättigen des rohen Weinſteins mit kohlenſaurem Kali, Filtriren und Zuſetzen von Schwefelſäure erhalten werden könne. So meint noch Boerhave 1732 in ſeinen Elementis chemiae, die Säuren exiſtiren nur ſelten in feſter Geſtalt, und nur in den Pflanzenſäuren und dem Weinſtein habe man feſte Säuren; und wo er von der Deſtillation des Weinſteins handelt, ſagt er, dies ſei eine höchſt merkwürdige Operation, da hier ſchon bei mäßiger Wärme ein Alkali aus Säure erzeugt werde (tota massa tartari erat ubique mere acida; — — sola actione ignis non magni maxima totius molis pars convertitur ex acida in alcalinam veram sinceram). So glaubten Duhamel und Groſſe, welche 1732 und 1733 der Pariſer Akademie Verſuche über die Bereitung von auflöslichem Weinſtein vorlegten, der gewöhnliche Weinſtein ſei im Weſentlichen eine wahre Säure, wie der Eſſig. Noch in der preußiſchen Pharmakopöe von 1781 wurde der gereinigte Weinſtein als acidum Tartari bezeichnet.

Es waren indeß ſchon früher Verſuche angeſtellt worden, aus welchen man auf den Alkaligehalt des Weinſteins hätte ſchließen können. Kunkel hatte bereits 1677 in ſeinen »Chymiſchen Anmerkungen von denen Principiis chymicis« angegeben, der Weinſtein werde durch Kochen mit der doppelten Gewichtsmenge Kalk in ein Alkali verwandelt; er ſagt, es ſcheiden ſich hierbei die erdigen Beſtandtheile des Weinſteins ab. Ebenſo beobachteten Duhamel und Groſſe 1732, daß Weinſtein mit Kalkwaſſer gekocht und filtrirt eine Auflöſung gab, welche alkaliſch ſchmeckte; ſie urtheilten übrigens auch, der unlösliche Körper (weinſteinſaurer Kalk), der ſich hierbei bilde, ſei erdige Verunreinigung, die dem Weinſtein beigemengt geweſen ſei, und die Kryſtalle, die in der abfiltrirten Flüſſigkeit entſtanden (das neutrale wein-

steinsaure Kali) hielten sie für weinsteinsauren Kalk. Sie beobachteten auch, daß viele Salpetersäure mit dem Weinstein wahren Salpeter bildet, und hier sagen sie, die Salpetersäure wirke auf die Basis des Weinsteins, während sonst in ihrer Abhandlung nichts von einer Basis des Weinsteins gesagt, sondern dieser immer als eine Säure betrachtet wird. In ihrer Arbeit von 1733 gaben sie an, in dem Weinstein sei schon etwas von einem erdigen Bestandtheile enthalten, aber nur sehr wenig im Vergleich zu der Säure; jener erdige Bestandtheil sei vielleicht an die fettige Materie, die sie auch im Weinstein annahmen, gebunden. — Später, 1764, bewies Marggraf, daß das Alkali, welches man aus dem Weinstein durch Verbrennen erhalten kann, darin schon präexistirt (vergl. Theil III, Seite 47). Marggraf hatte hier sein Augenmerk nur auf den alkalischen Bestandtheil des Weinsteins gerichtet; er zerlegte ihn mit Kalk, ohne zu bestimmen, was sich hierbei mit dem Kalk vereinige. Dieses ermittelte Scheele, welcher 1769 den weinsteinsauren Kalk mit Schwefelsäure zerlegte, und die Weinsteinsäure so isolirte.

Weinsteinsä Frühere Erfah gen und Ans über den Wei

Ich habe schon im I. Theile, Seite 256, erwähnt, daß Scheele's Arbeit zuerst nicht berücksichtigt wurde. Einige Angaben sagen aus, Scheele habe sie an Bergman mitgetheilt, der sie nicht beachtet habe, andere, die Untersuchung sei der Stockholmer Akademie vorgelegt worden, die sie aber für einerlei mit den Marggraf'schen Versuchen gehalten habe. 1770 wurde diese Entdeckung in einer unter Retzius' Namen erschienenen Abhandlung durch die Schriften der Stockholmer Akademie publicirt; aus dieser scheint hervorzugehen, es habe Scheele die Weinsteinsäure nur im flüssigen Zustande gekannt, und Retzius sie zuerst krystallisirt erhalten. — Wahrscheinlich ohne von diesen Untersuchungen Kenntniß zu haben, veröffentlichte auch G. F. Rouelle 1771, daß die Säure des Weinsteins (dessen Alkaligehalt auch er schon früher erkannt hatte, vergl. Theil III, Seite 48) sich auf Kalk oder Bittererde übertragen lasse, und damit unlösliche Salze bilde, aus welchen man die Säure wieder abscheiden könne.

Entdeckung Weinsteinsä

Die Eigenthümlichkeit der Weinsteinsäure wurde sogleich fast allgemein anerkannt. — Monnet's Behauptung (1774), diese Säure sei nur verlarvte Salzsäure, und der Weinstein eine Verbindung von Salzsäure, Laugensalz und einer schleimigen und öligen Erde, wurde nicht beachtet. Hermbstädt hielt 1782 die Weinsteinsäure und die Essigsäure nicht für wesentlich

verſchieden; nur ſeien der letzteren mehr ölige Theilchen, der erſteren hingegen etwas Alkali beigemiſcht.

Neutrales weinſteinſaures Kali.

Das neutrale weinſteinſaure Kali iſt ſeit dem 16. Jahrhundert bekannt; es wurde früher manchmal als Samech Paracelsi bezeichnet, nachher gewöhnlicher, nach der Bereitung aus Weinſtein und Weinſteinſalz (kohlenſaurem Kali), als tartarus tartarisatus, oder auch als tartarus solubilis. Die Anſichten über den leichtlöslichen Weinſtein waren lange Zeit ſehr verworren, namentlich in der Beziehung, ob es mehrere Arten deſſelben gebe; ſo glaubten Einige, es gebe leichtlöslichen Weinſtein mit Kali- oder mit Kalkgehalt, je nachdem man den Weinſtein mit Kali oder mit Kalk neutraliſirt habe. Erſt um 1770 wurde es durch die Unterſuchungen von Marggraf und G. F. Rouelle klar, daß auch der mit Kalk bereitete tartarus solubilis Kali zur Baſis habe.

Tartarus boraxatus.

Daß der Weinſtein auch durch Zuſatz von Borax löslich werde, entdeckte Le Fèvre 1728; daß Boraxſäure auf den Weinſtein eine ähnliche Wirkung ausübt, Laſſone 1754. Beide Präparate wurden als tartarus boraxatus, das mit Zuſatz von Borax bereitete auch als cremor tartari solubilis bezeichnet. — Das letztere wurde für die Alchemiſten dadurch intereſſant, daß es zu einer Verwandlung von unedlen Metallen in Gold brauchbar ſein ſollte. Dr. Conſtantini, ein Arzt zu Melle bei Osnabrück, miſchte 1755 eine Auflöſung deſſelben mit Queckſilberſublimat, und hielt den nach einiger Zeit ſich abſetzenden glänzenden Körper für den mercurius Philosophorum, da der Rauch der erhitzten Subſtanz Silber und Blei vergolde. Dieſe »Conſtantini'ſche Vergoldung«, welche 1767 durch J. F. Meyer's »Alchymiſtiſche Briefe« bekannt wurde, machte damals vieles Aufſehen, indem die Alchemiſten darin ein ſicheres Zeugniß für die Wahrhaftigkeit ihrer Kunſt zu haben glaubten. Gren hielt es noch der Mühe werth, zu zeigen, daß auf die angegebene Weiſe kein Gold gebildet werde.

Weinſteinſaures Natron-Kali.

Das weinſteinſaure Natron-Kali wurde um 1672 durch Pierre Seignette († 1719), einen Apotheker zu Rochelle, entdeckt, welcher zu jener Zeit es als ein ſehr wirkſames Heilmittel in mehreren Schriftchen anpries. Es wurde als Polychreſt-Salz, Seignette-Salz, Rochelle-Salz bezeichnet; ſeine Darſtellung blieb ein Geheimniß, bis derſelbe Zufall ſie kennen lehrte, welcher wahrſcheinlich auch Seignette zu der Entdeckung jenes

alzes geführt hatte. Auch dieser mag — in der Meinung, alle Alkali- Weinsteinsaures Natron-Kali
:en, die durch Verbrennung von Pflanzen gewonnen sind, seien einerlei
t — Soda angewandt haben, um auflöslichen Weinstein zu verfertigen,
d so jenes neue Salz erhalten haben. Boulduc berichtete 1731 an die
ariser Akademie, daß er über die Bereitung des Seignettesalzes vergeblich
arbeitet habe, bis er durch Grosse auf den richtigen Weg geleitet worden
; dieser habe ihm ein bei der Bearbeitung von Soda erhaltenes Salz mit-
heilt, welches, obgleich krystallisirt, doch alkalische Eigenschaften gezeigt
be (kohlensaures Natron); er habe versucht, ob dieses Alkali mit Weinstein
en tartarus solubilis gebe, und bei diesem Versuche wahres Seignettesalz
halten. — Zu gleicher Zeit meldete Cl. J. Geoffroy an Sloane
ch London (was in den Philosophical Transactions für 1735 publicirt
urde), Seignettesalz bestehe aus Weinstein und Alkali von Alicante (spa-
cher Soda).

Als der Entdecker des Brechweinsteins wird fast allgemein Adrian Weinsteinsaures Antimonoxyd-Kali.
n Mynsicht genannt; was man in der neueren Zeit über eine frühere
ekanntschaft mit diesem Präparate, schon vor dem 17. Jahrhundert, be-
uptet hat, gründet sich auf eine irrige Deutung der Bezeichnungen sal
rtari oder lixivium tartari, welche nie auf Weinstein oder Weinsteinlösung,
ndern immer auf kohlensaures Kali gehen. Mit dieser Substanz wurde
r Antimonkalk, zur Reinigung, schon von dem 15. Jahrhundert an oft
handelt, aber einer Auflösung desselben in ungeglühtem Weinstein wird
erst im 17. Jahrhundert erwähnt. Mynsicht's Thesaurus et arma-
entarium medico-chymicum (1631) enthält die Vorschrift, Weinstein
it Crocus metallorum absinthiacus (dem ausgelaugten Product von dem
östen des Schwefelantimons mit Wermuthsalz) und Kümmelwasser zu ko-
en, heiß zu filtriren und krystallisiren zu lassen. Glauber lehrte in seinen
urnis novis philosophicis (1648) die Darstellung aus Spießglanzblumen
er Spießglanzglas und Weinstein. Eine Menge von Vorschlägen zur Dar-
llung dieses Arzneimittels wurde später noch bekannt gemacht, wobei die
rschiedenartigsten Antimonverbindungen angewandt wurden; ich kann auf
ne Herzählung derselben hier nicht eingehen. Die Bestandtheile des Brech-
einsteins, und daß dieser ein Doppelsalz sei, lehrte Bergman in seiner
issertatio de tartaro antimoniato (1773) kennen; doch waren damals
e verschiedenen Oxydationsstufen des Antimons noch zu wenig unterschie-

den, als daß eine richtige Beſtimmung derjenigen, welche im Brechweinſtein enthalten iſt, möglich geweſen wäre.

In der erſten Hälfte des 17. Jahrhunderts führte ſich der Gebrauch noch mehrerer anderer Arzneimittel ein, welche durch die Einwirkung des Weinſteins auf metalliſche Subſtanzen dargeſtellt wurden. Es mag unter dieſen hier nur der eiſenhaltige Weinſtein, Tartarus chalybeatus, genannt werden, deſſen Darſtellung ſchon Angelus Sala in ſeiner Tartarologia lehrte.

Berthollet gab 1782 an, eine Löſung von Weinſtein zerſetze ſich unter Bildung von kohlenſaurem Kali und einer beträchtlichen Quantität Oel. — Daß Weinſteinſäure, in Waſſer gelöſt und 6 Monate lang an einem warmen Orte aufbewahrt, ſich in Eſſigſäure verwandle, gab Hermbſtädt 1786 an.

Brenzweinſäure. Die Unterſuchung der Veränderungen der Weinſäure durch Schmelzen gehört der neueren Zeit an; in Beziehung auf die Brenzweinſäure hingegen haben wir einiger früheren Beobachtungen zu erwähnen. Schon Raymund Lull, im 13. Jahrhundert, deſtillirte den Weinſtein; in ſeinen Experimentis ſagt er, man ſolle aus dem Weinſtein durch ſtarke Hitze alles Oel austreiben. Auf das geiſtige (ſaure) Product, welches ſich dabei bildet, ſcheint man erſt im 16. Jahrhundert geachtet zu haben, wo es als spiritus tartari, Weinſteingeiſt, bezeichnet wurde; Paracelſus empfahl es in ſeinem Tractat von natürlichen Dingen als Heilmittel, und es blieb dann ſtets beachtet. Um eine reichlichere Ausbeute zu erhalten, ſetzte man auch wohl dem Weinſtein noch andere Subſtanzen zu; ſo empfahl Ludovici 1676 in den Ephemeriden der deutſchen Naturforſcher, den Weinſtein mit der Hälfte ſeines Gewichtes an Zucker gemiſcht zu deſtilliren. — Becher erklärte in ſeiner Physica subterranea (1669), die Deſtillationsproducte des Weinſteins ſeien denen der eſſigſauren Salze ſehr ähnlich; ſeine Angaben ſind indeß zu undeutlich, als daß man daraus folgern könnte, er habe die Brenzweinſäure für identiſch mit der Eſſigſäure gehalten. N. Lemery erklärte in ſeinem Cours de chymie (1675), bei der Deſtillation des Weinſteins gehe ein Theil der Säure deſſelben mit über; er tadelt Diejenigen, welche den Weinſteingeiſt über kohlenſauren Kalk rectificiren, und bemerkt, daß man auf dieſe Art nur das Phlegma erhalte und den eigentlichen Geiſt verliere. — Später wurde ſelten unterſucht, welcher Art eigentlich die durch Deſtillation des Weinſteins erhaltene Säure ſei; Fourcroy und Vauquelin ſagen

in ihrer ſogleich zu erwähnenden Arbeit, Venel habe ſie für Salpeterſäure gehalten; Monnet glaubte in ſeinem Traité sur la dissolution des métaux (1775), ſie ſei Salzſäure. Die letztere Behauptung wurde ſogleich durch Guyton de Morveaux, Durande und Maret und durch Berthollet widerlegt; der Erſtere betrachtete 1786, in dem von ihm bearbeiteten chemiſchen Theile der Encyclopédie méthodique, jene Säure als eine eigenthümliche, die ſich von der Weinſteinſäure dadurch unterſcheide, daß ſie nicht kryſtalliſire und daß ſie mit Kalk ein auflösliches Salz bilde; er nannte ſie acide tartareux empyreumatique, welche Bezeichnung bei Aufſtellung der antiphlogiſtiſchen Nomenclatur (1787) in acide pyrotartareux verändert wurde. — Fourcroy und Vauquelin behaupteten 1800, dieſe Säure ſei unreine Eſſigſäure, was V. Roſe d. J. 1807 widerlegte, welcher die Eigenthümlichkeit der brenzlichen Weinſteinſäure, wie er ſie nannte, darthat. Fourcroy und Vauquelin traten nun ſelbſt dieſer Anſicht bei. Roſe machte bereits darauf aufmerkſam, daß ſich bei der Deſtillation des Weinſteins zwei verſchiedene Säuren zu bilden ſcheinen. Brenzweins

---

Die Traubenſäure wurde von einem Weinſäure-Fabrikanten, Keſtner zu Thann in den Vogeſen, entdeckt, und von John in Berlin zuerſt wiſſenſchaftlich unterſucht und in ſeinem »Handwörterbuch der Chemie« 1819 als »Säure aus den Vogheſen« beſchrieben. Zunächſt (1826) unterſuchten ſie Gay-Luſſac und Walchner; Erſterer fand, daß ſie faſt gleiche Sättigungscapacität wie die Weinſäure habe. L. Gmelin legte ihr 1829 den jetzt gebräuchlichen Namen Traubenſäure bei. Daß dieſe Säure dieſelbe Zuſammenſetzung wie die Weinſteinſäure hat und doch von ihr verſchieden iſt, fand Berzelius 1830; es gab dieſe Erkenntniß die nächſte Veranlaſſung zur Aufſtellung der Claſſe von Verbindungen, welche als iſomere bezeichnet werden (vergl. Theil II, Seite 410 f.). Traubenſ

In Beziehung auf die frühere Kenntniß der Säure in dem Sauerkleeſalz weiß ich nur anzuführen, daß die hier ſich zeigende Säure anfänglich mit Eſſigſäure, und das Salz, welches die ſie enthaltenden Pflanzen geben, lange mit Weinſtein verwechſelt wurden. Auf das Erſtere deuten die Be- Oxalſau Frühere Erfa gen über Sauerkleeſ

Oxalſäure. ve Erfahrun- n über das auerkleeſalz.

nennungen der Pflanzen hin, welche ſaures kleeſaures Kali enthalten (acetosa, acetosella, welches Wortes letzter Theil ſich in dem franzöſiſchen oseille wieder findet); das Andere geht aus den Behauptungen der Chemiker ſeit dem Anfang des 17. Jahrhunderts hervor. So ſagt Angelus Sala zu dieſer Zeit in ſeiner Tartarologia, ein ſehr ſaurer Weinſtein könne aus dem Safte des Sauerampfers (acetosa) bereitet werden, indem man denſelben mit Eiweiß kläre, filtrire und kryſtalliſiren laſſe. Später wird dieſes Salzes öfter erwähnt; ſo in den Pariſer Memoiren für 1668 von Duclos, welcher damals viel über die Zerlegung von Pflanzen arbeitete, 1675 von N. Lemery in ſeinem Cours de chymie, u. A., welche indeß wenig mehr anzugeben wußten, als daß es ein weſentliches Pflanzenſalz ſei. L. Lemery ſagte 1721 in einer Abhandlung über die Analyſe der Pflanzen, aus dem Sauerklee laſſe ſich ein weſentliches Pflanzenſalz ausziehen, welches dem Weinſtein vollkommen ähnlich ſei; Boerhave erinnerte 1732 in den Elementis chemiae ſeine Zuhörer daran, daß er ihnen jährlich das Salz aus dem Sauerampfer, welches dem Weinſtein ſo ſehr ähnlich ſei, bereitet habe, und er beſchrieb in dem II. Theile dieſes Lehrbuches, wo er die chemiſchen Operationen abhandelt, die Darſtellung dieſes Salzes ausführlich.

Einer genaueren chemiſchen Unterſuchung unterwarf dieſe Subſtanz zuerſt Fr. P. Savary, deſſen Dissertatio de sale acetosellae 1773 erſchien, aber wenig bekannt wurde. Er beſtätigte den Alkaligehalt derſelben, welchen vorher ſchon Marggraf (1764; vergl. Theil III, Seite 47 f.) erwieſen hatte; er unterwarf das Sauerkleeſalz der Deſtillation, und ſtellte das neutrale und das vierfach oxalſaure Kali (durch Zuſatz von Schwefelſäure oder Salpeterſäure zu der Auflöſung des Sauerkleeſalzes und kryſtalliſiren laſſen) dar. Seine Unterſuchungen zeigten, daß hier ein Alkali mit einer Säure verbunden ſei, aber die Natur der letzteren blieb unbeſtimmt. Die Eigenthümlichkeit derſelben zeigte 1779 Wiegleb; er beſchrieb die Reactionen derſelben, und machte namentlich darauf aufmerkſam, daß ſie kalkhaltiges Waſſer trübt. — Schon 1776 hatte Scheele durch die Einwirkung der Salpeterſäure auf Zucker eine eigenthümliche Säure erhalten, welche Bergman genauer ſtudirte und in ſeiner Dissertatio de acido sacchari (1776) beſchrieb. Es wurde zwar weder hier, noch bei der ſpäteren Herausgabe dieſer Arbeit in Bergman's geſammelten Schriften, Scheele als der Entdecker genannt, aber ſchon ſeine Zeitgenoſſen bezeichneten dieſen als ſolchen, und Gahn, welcher mit Bergman wie mit Scheele genau bekannt war,

ckung der ſalſäure.

verſicherte 1812 an Thomſon, daß dem wirklich ſo ſei. Bergman gab an, die kryſtalliſirte Säure liefere bei der Deſtillation Gas, welches zur Hälfte aus Luftſäure, zur Hälfte aus einer entzündlichen und mit blauer Farbe brennenden Luftart beſtehe; er bemerkte auch, daß ſich ein Theil der Säure ſublimirt. Er führte noch an, daß dieſe Säure ſich aus allen zuckerartigen Subſtanzen, aus Mehl, Gummi und anderen vegetabiliſchen Stoffen, mittelſt Salpeterſäure, darſtellen laſſe. Entdeckung Oxalſäu

Macquer verglich in ſeinem Dictionnaire de chymie, 1778, die kryſtalliſirte Zuckerſäure mit dem Sauerkleeſalz. Dieſe Vergleichung beruhte indeß nicht auf der Erkenntniß der Identität der erſteren mit der Säure in dem letzteren. Zuckerſäure und Kleeſäure wurden als zwei verſchiedene Subſtanzen betrachtet, und Bergman gab in ſeiner Unterſuchung de attractionibus electivis (1783) für jede eine beſondere Verwandtſchaftstabelle. Die Identität beider Säuren wurde durch Scheele 1784 dargethan. Zugleich zeigte er, daß in der Rhabarberwurzel oxalſaurer Kalk enthalten iſt (das Salz in dieſer Wurzel war ſchon früher wahrgenommen, und von Model 1774 irrthümlich für ſchwefelſauren Kalk gehalten worden); 1785 gab er an, wie oxalſaurer Kalk in Gewächſen zu erkennen ſei, und 1786 machte er viele Pflanzen namhaft, in welchen dieſes Salz (calx saccharata) enthalten ſei. —

Hinſichtlich der Entſtehung der Zuckerſäure hatten mehrere Chemiker (Bergman 1776, Macquer 1778 u. A.) zuerſt geglaubt, ſie ſei in dem Zucker ſchon fertig gebildet enthalten, und darin mit Phlogiſton oder mit einem öligen Beſtandtheile verbunden, welcher durch die Salpeterſäure zerſtört werde. Andere (z. B. Wiegleb 1784) hatten die Zuckerſäure für eine durch vegetabiliſche Stoffe oder durch die Aufnahme von Phlogiſton abgeänderte Salpeterſäure gehalten. Die letztere Anſicht war nicht mehr zu halten, ſobald die Identität der Zuckerſäure und der Oxalſäure nachgewieſen war. Die Antiphlogiſtiker glaubten zuerſt, dieſe Säure entſtehe aus dem Zucker einfach dadurch, daß dieſer Sauerſtoff aufnehme (vergl. Seite 267). — Die Oxalſäure wurde lange für eine dreifach zuſammengeſetzte Subſtanz gehalten; Berzelius, welcher 1814 zuerſt das atomiſtiſche Verhältniß kennen lehrte, in welchem hier Kohlenſtoff und Sauerſtoff vereinigt ſind, war damals noch der Anſicht, ein geringer Gehalt an Waſſerſtoff, welchen ihm die Analyſe ergab, gehöre weſentlich zu der Conſtitution jener Säure, wie ſie in den waſſerfreien Salzen enthalten ſei. Daß dieſe keinen Waſſerſtoff enthalten, nahm zuerſt Dulong 1815 an; als die näheren Beſtandtheile Anſichten ihre Conſtit

Oxalſäure. ichten über ihre onſtitution.

der waſſerfreien oxalſauren Salze betrachtete er Kohlenſäure und ein Metall (vergl. Theil III, Seite 21). Döbereiner zeigte 1816, daß in den waſſerfreien oxalſauren Salzen kein Waſſerſtoff enthalten iſt; er betrachtete die Säure, welche in dieſen Salzen ſich befindet, als aus Kohlenſäure und Kohlenoxyd nach gleichen Miſchungsgewichten zuſammengeſetzt. Die Abweſenheit des Waſſerſtoffs bewies endlich, 1821, noch beſtimmter Berzelius.

Ueber die Anwendung der Oxalſäure als Reagens auf Kalk vergl. Seite 48. — Daß ſich an die Unterſuchung der Verbindungen von Oxalſäure und Kali die erſte hauptſächlichſte Beweisführung für das Statthaben der multiplen Proportionen knüpfte, wurde ſchon im II. Theile, Seite 378, erwähnt.

nderſäure.

Nach der Entdeckung, daß die aus Zucker durch Salpeterſäure ſich bildende Säure mit der in dem Sauerkleeſalz vorkommenden identiſch iſt, wurde dieſe Säure immer ſeltener als Zuckerſäure, gewöhnlicher als Oxal- oder Kleeſäure bezeichnet. Die Benennung Zuckerſäure legte dagegen Heß 1837 einer anderen Säure bei, welche ſich bei der Einwirkung der verdünnten Salpeterſäure auf Zucker neben der Oxalſäure bildet. Daß hier noch eine andere Säure entſteht, hatte ſchon Scheele 1785 entdeckt, und dieſe für Aepfelſäure gehalten; Trommsdorff hatte dieſelbe 1830 von der Aepfelſäure abweichend gefunden; Guerin-Varry hatte 1832 daſſelbe behauptet und 1833 dieſe Säure als acide oxalhydrique benannt, weil ſie als aus Oxalſäure und Waſſerſtoff beſtehend angeſehen werden könne; Erdmann hatte ſie 1836 für iſomer mit der Weinſteinſäure gehalten und Metaweinſäure genannt.

Als gefunden worden war, daß Salpeterſäure mit Zucker eine eigenthümliche Säure bildet, verſuchte man bald, auch andere Subſtanzen auf dieſe Art zu behandeln. Von den organiſchen Säuren, die zunächſt nach der Kleeſäure als die Producte der Einwirkung von Salpeterſäure auf organiſche Subſtanzen erkannt wurden, wollen wir hier der Schleimſäure, der Kampherſäure und der Korkſäure erwähnen.

leimſäure.

Scheele publicirte in den Denkſchriften der Stockholmer Akademie für 1780 eine Unterſuchung des Milchzuckers, worin er auch die Einwirkung

der Salpeterſäure auf dieſe Subſtanz beſchreibt; er fand, daß ſich dabei Schleimſäure Zuckerſäure (Kleeſäure) und ein weißes ſchwerlösliches Pulver bilden, welches letztere er als eine eigenthümliche Säure erkannte. Er bezeichnete dieſelbe als acidum sacchari lactis oder acidum galactosaccharinum (im Franzöſiſchen wurde ſie hiernach acide saccho-lactique oder abgekürzt saclactique genannt). — Ehe Scheele's Entdeckung in Deutſchland bekannt wurde, veröffentlichte auch Hermbſtädt (1782) eine Unterſuchung des Milchzuckers; auch er fand als Reſultate der Einwirkung der Salpeterſäure Zuckerſäure und einen ſchwerlöslichen Körper, hielt aber dieſen letzteren, welchen er kalkhaltig erhielt, für zuckerſauren Kalk. Milchzucker, meinte er, ſei ein Salz, welches aus Zuckerſäure, Kalkerde und Phlogiſton beſtehe; ein Theil der Säure ſei mit Kalk zu dem ſchwerlöslichen Körper, der größere Theil aber mit Phlogiſton zu einer zuckerähnlichen Subſtanz verbunden; Salpeterſäure zerlege die letztere Subſtanz, und ſcheide den erſteren Körper aus. — Hermbſtädt vertheidigte noch nach dem Bekanntwerden von Scheele's Arbeit (1784) dieſe Anſicht, ohne übrigens die Zuſtimmung der Chemiker zu erhalten. — Scheele fand 1785, daß auch Traganthgummi mit Salpeterſäure ſolche Milchzuckerſäure giebt; Fourcroy nannte dieſelbe, weil ſie überhaupt aus Pflanzenſchleimen dargeſtellt werden könne, Schleimſäure (acide muqueux).

Scheele hatte ſchon 1780, und Hermbſtädt 1784, die Bildung Brenzſchleim eines ſauren Sublimats bei der trocknen Deſtillation der Schleimſäure wahrgenommen, und Erſterer verglich ihn dem Geruche nach mit einer Miſchung von Bernſtein- und Benzoëſäure. Trommsdorff behauptete 1808, bei der Deſtillation von Schleimſäure bilde ſich Eſſigſäure und brenzliche Weinſteinſäure, und zugleich ſublimire Bernſteinſäure (er zeigte damals auch, daß die Schleimſäure keinen Stickſtoff enthalte, was bisher meiſtens angenommen worden war). Die Eigenthümlichkeit der Brenzſchleimſäure erwies Houton-Labillardière 1818.

Schon Libavius ſpricht in ſeiner Alchymia (1595) von der Auf- Kampherſ löſung des Kamphers *) in Salpeterſäure. Um oleum camphurae (ſtatt

*) Des Kamphers ſoll zuerſt Aetius, gegen das Ende des 5. Jahrhunderts, erwähnen. Lange Zeit waren die Anſichten über den Urſprung und die Natur deſſelben ſehr irrig. Noch Agricola hielt ihn in ſeiner Abhandlung de

Kampherſäure. camphorae) zu bereiten, giebt er unter anderen folgende Vorſchrift: Nonnulli affundunt (caphurae) aquam fortem, et in arena calida modice calefaciunt, donec solvatur, et innatet caphura, separatur destillatione per retortam congruo calore. Separatur perfunditum vini spiritu vel aceto. Digeritur in balneo. Tandem destillatur. Solet autem hoc tandem iterum coire. Pro forti aqua interdum acetum destillatum aut vini alcool sumitur, et post digestionem in fimo fit destillatio. Daß der Kampher in dieſem Präparat, welches oft als Libav's Kampheröl bezeichnet wurde, unverändert durch die Salpeterſäure aufgelöſt ſei, bewies ſchon N. Lemery in ſeinem Cours de chymie (1675) durch die Beobachtung, daß Waſſer den Kampher unverändert wieder daraus abſcheide. — Koſegarten, deſſen Dissertatio de camphora et partibus quae eam constituunt 1785 erſchien, verſuchte den Kampher durch wiederholte Behandlung mit Salpeterſäure möglichſt zu dephlogiſtiſiren, und erhielt ſo eine Säure, welche er zwar der Oxalſäure ähnlich fand, aber doch für eine eigenthümliche hielt. Dörfurt erklärte in ſeiner »Abhandlung über den Kampher« (1793) dieſe Säure für Benzoëſäure; Bouillon-Lagrange*), welcher dieſen Gegenſtand 1797 gemeinſchaftlich mit Vauquelin bearbeitete, hielt ſie indeß für eigenthümlich, und dies bewies auch Bucholz 1809.

Korkſäure. Die Korkſäure entdeckte Brugnatelli 1787; den damaligen Anſichten gemäß glaubte er, ſie präexiſtire ſchon im Kork und dieſer beſtehe aus jener

---

natura eorum quae effluunt ex terra für ein ſublimirtes Erdharz; er ſagt, bei Reggio entſpringen warme Quellen, deren Waſſer nach Kampher riechen: olent enim praestantissimum bitumen, quod ardore ignis sublevatum camphoram Arabes appellant. Dieſelbe Anſicht ſpricht er in ſeiner Schrift de natura fossilium aus: Daß der Kampher von derſelben Art ſei, wie Erdharz und Erdöl, ſei höchſt wahrſcheinlich, und aus ſolchen Naturproducten werde auch wohl der Kampher durch Sublimation erhalten; der Behauptung Einiger, daß derſelbe eine Art Harz oder Gummi eines Baumes ſei, widerſprechen die Nachrichten, daß zu ſeiner Darſtellung Wärme angewandt werde, denn mittelſt dieſer ziehe man nicht aus den Pflanzen die edlen Beſtandtheile, ſondern aus den Foſſilien. — Daß der Kampher ſich in ſtarker Schwefelſäure mit bräunlichrother Farbe auflöſt, bemerkte Boyle, in einem Anhang zu ſeinen Experiments and Observations made upon the icy Noctiluca (1681). —

*) E. J. B. Bouillon-Lagrange, 1764 geboren, wurde 1786 Apotheker zu Paris. Fourcroy übertrug ihm 1788 einen Theil ſeiner Vorleſungen an

eigenthümlichen Säure, Phlogiſton und ſehr weniger Erde, welche letztere Beſtandtheile, unter Ausſcheidung der Korkſäure, durch Salpeterſäure entfernt werden können. Die Eigenthümlichkeit dieſer Säure wurde zunächſt durch Bouillon-Lagrange 1797 beſtätigt, welcher auch die Sublimirbarkeit derſelben entdeckte. Korkſäure

---

Früher ſchon, ehe man ſolche organiſche Säuren mittelſt Salpeterſäure darzuſtellen gelernt hatte, waren einige andere durch die trockne Deſtillation organiſcher Subſtanzen bereitet worden. Dahin gehören namentlich die Benzoë- und die Bernſteinſäure.

Die trockne Deſtillation des Benzoëharzes wurde ſchon in dem 16. Jahrhundert verſucht; die Ausſagen jener Zeit erwähnen eines butterartigen Körpers, welcher dabei übergehe, aber ſie ſind zu unbeſtimmt, als daß ſich entſcheiden ließe, ob jene Bezeichnung auf die in der Wärme dem Fett gleichende Benzoëſäure, oder auf das bei der Deſtillation übergehende Oel, oder auf beides zuſammen geht. Hieronymus Roſello, welcher unter dem Namen Alexius Pedemontanus 1557 ein Werk de secretis veröffentlichte, erwähnt darin ſchon der Benzoëbutter. Libavius beſchreibt in ſeiner Alchymia (1595), wie Laser vel Benzoin zur Erlangung eines dicken Oeles deſtillirt werde; bei ſchwächerem Feuer gehe Waſſer, bei etwas ſtärkerem Oel über, ultimo exit instar mannae, gummi. Vigenère*), deſſen Traité du feu et du sel erſt nach dem Tode des Verfaſſers (1608) erſchien, erwähnt darin deutlicher der kryſtalliniſch ſublimirten Benzoëſäure; Benzoëſä

---

dem Athenäum. Später wurde er Feldapotheker Napoleon's, dann Profeſſor und endlich Director an der Ecole de pharmacie. Er ſtarb 1844. — Seine erſten Schriften betrafen hauptſächlich die Pharmacie; 1796—1797 erſchien »Vollſtändige Apothekerwiſſenſchaft, aus dem Franzöſiſchen überſetzt« (4 Bde.); 1802 ſein Manuel du Pharmacien (deutſche Ueberſetzung 1802). Sein Manuel d'un cours de chimie erſchien 1799 (2 Thle.; deutſche Ueberſetzung 1801—1803); ſein Tableau réunissant les propriétés physiques et chymiques des corps 1799.

*) Blaiſe de Vigenère war 1522 zu St. Pourçain im Bourbonnais geboren; er war Secretair bei mehreren hohen Perſonen, dem Ritter Bayard, dem Herzog von Nevers und Heinrich III. von Frankreich; er ſtarb zu Paris 1596.

enzoëſäure. man ſoll zerkleinertes Benzoëharz mit Weingeiſt in eine Retorte thun, und dieſen bei gelindem Feuer überziehen; puis augmentant le feu par ses degrez, apparoistront infinies petites aiguilles et filamens, telles qu'ès dissolutions de plomb et de l'argent vif; dieſe Nadeln ſolle man bald herausnehmen, weil ſie ſonſt (bei zunehmender Hitze) wie Markfett (moëlle) ſchmelzen. Zu derſelben Zeit lehrte Turquet de Mayerne in ſeiner Pharmacopoea die Benzoëblumen aus Benzoëharz entweder mit einem Zuſatze von Sand in einer Glasretorte, oder ohne dieſen Zuſatz in einem irdenen Gefäße, auf welches ein Hut von Fließpapier gebunden werden ſolle, zu ſublimiren. Auf naſſem Wege ſtellte die Säure aus dem Benzoëharz zuerſt Ehrenfried Hagendorn, Arzt zu Görlitz, dar; wie er in den Ephemeriden der deutſchen Naturforſcher 1671 berichtet, hatte er das Harz in Weingeiſt gelöſt und mit Waſſer niedergeſchlagen, um das damals als Cosmeticum beliebte Magisterium benzoës (ſonſt auch lac virginis genannt; vergl. Seite 342) darzuſtellen; aus der abgegoſſenen wäſſerig-ſpirituöſen Flüſſigkeit kryſtalliſirte nach einiger Zeit ein Salz, was er nach Geſchmack und Geruch mit den Benzoëblumen identiſch fand. — Daß die Benzoëblumen ſaurer Natur ſind, bemerkte ſchon N. Lemery in ſeinem Cours de chymie (1675; les fleurs de benjoin ont une acidité fort agréable); deutlicher ging dies aus den Verſuchen von Scheele hervor (welcher in den Abhandlungen der Stockholmer Akademie für 1775 die Benzoëſäure aus dem Harze mittelſt Kalkwaſſer auszuziehen und dann durch Salzſäure abzuſcheiden lehrte), und beſtimmt erwies es Lichtenſtein 1782.

Auf das Vorkommen der Benzoëſäure in anderen Subſtanzen, als dem Benzoëharze, wurde ſchon von dem Anfange des vorigen Jahrhunderts an geachtet. J. C. Lehmann berichtete 1709 in ſeiner Dissertatio de balsamo peruviano, bei der Zerlegung deſſelben Blumen erhalten zu haben, welche ſich den Benzoëblumen ähnlich verhielten. — H. M. Rouelle hatte ſchon 1776 behauptet, daß in dem Harne der Kühe und Kameele ein den Benzoëblumen analoges Salz enthalten ſei; Scheele gab 1785 an, aus dem ſeifenhaften Auszuge des Harns (wie er den Extract nannte, welchen er durch Behandlung von abgedampftem Harne mit Weingeiſt dargeſtellt hatte) mittelſt Salpeterſäure einen Körper erhalten zu haben, welcher in jeder Beziehung mit der Benzoëſäure übereingekommen ſei, und Fourcroy und Vauquelin ſuchten 1797 zu zeigen, daß der Harn der grasfreſſenden Vierfüßler Benzoëſäure enthalte. Dies wurde allgemein angenommen, bis

Liebig 1829 zeigte, daß hier eine ſtickſtoffhaltige Säure mit Benzoëſäure verwechſelt worden war; er unterſchied damals die Hippurſäure von der Benzoëſäure.

Bernſteinſäure.

Agricola ſpricht bereits in ſeiner Abhandlung de natura fossilium (1550) von der ſalzartigen Subſtanz, welche durch Deſtillation des Bernſteins erhalten werden kann. Von dem letzteren Körper, welcher von den Arabern auch mit dem perſiſchen Namen carabe bezeichnet werde (dieſe Benennung kommt auch oft noch bei ſpäteren, namentlich franzöſiſchen Schriftſtellern vor), ſagt er, er ſei ſicher ein Erdharz; dieſes beweiſe Mehreres, indicat etiam artificiosa illa coquendi ratio (die Deſtillation), qua vertitur partim in oleum sui coloris; partim in bitumen nigrum, quod attritu fit purpureum, quodque adeo simile est in Judaea nato (dem Judenpech oder Aſphalt), ut ab eo distingui non possit; partim in cinerem nigrum; partim denique in candidum quiddam et tenue, quod similitudinem quandam gerit speciemque salis. Libavius ſagt über dieſen Gegenſtand in ſeiner Alchymia (1595): Flos succini: mistis silicibus, spiritibusque humidis abstractis, flos elevatur; und wo er von der Bereitung des Bernſteinöles ſpricht: summo alembici sal crystalli instar adhaeret. Auch Oswald Croll erwähnt in ſeiner Basilica chymica (1608) des Bernſteinſalzes, und allen Späteren iſt es wohl bekannt.

Die früheren Anſichten über dieſen Körper waren ſich ſehr widerſprechend. Mehrere Chemiker glaubten, er ſei ein flüchtiges Alkali, welches ja aus vielen organiſchen Körpern durch die Hitze ausgetrieben werde; ſo namentlich Glaſer in ſeinem Traité de chymie (1663). Andere meinten, jene Subſtanz ſei vorzugsweiſe ſchwefelhaltig; ſo z. B. Willis in ſeiner Pharmaceutice rationalis (1675). Doch erkannte ſchon N. Lemery die Natur derſelben richtig; in ſeinem Cours de chymie (1675) ſagt er: J'ay reconnu que ce sel est acide, et semblable à celuy des plantes, qu'on appelle essentiel. Daß das Bernſteinſalz eine Säure ſei, bewieſen dann auch Bärchuſen in ſeiner Pyrosophia (1696), Boulduc (1699 vor der Pariſer Akademie) und Boerhave in ſeinen Elementis chemiae (1732). Der Letztere (etwas inconſequent, vergl. Seite 348) meinte ſogar, das Bernſteinſalz könne man wohl das einzige feſte ſaure Salz (Säure) nennen, da der Weinſtein zwar auch feſt und ſauer, aber für ein Salz doch faſt zu unlöslich in Waſſer ſei.

ernſteinſäure. Die Nachfolger Lemery's ſtimmten dieſem indeß nicht darin bei, das Bernſteinſalz für eine ähnliche Säure, wie die vegetabiliſchen, zu halten. Fr. Hoffmann — welcher in ſeiner Sammlung observationum physico-chymicarum selectiorum (1722) die Anſicht ausſprach, der Bernſtein könne wohl einen ſolchen Urſprung haben, daß Steinöl in vitrioliſche Gänge eingedrungen, und durch die hier vorgefundene Säure zu einem Harz verdickt worden ſei — deutete darauf hin, das Bernſteinſalz möge wohl im Weſentlichen Vitriolſäure ſein; daſſelbe behauptete Neumann in ſeiner Chymia medica dogmatico-experimentalis. Bourdelin behauptete dagegen in den Memoiren der Pariſer Akademie für 1742, das Bernſteinſalz enthalte Salzſäure, denn mit (unreinem) Salpeter verpufft gebe es regenerirtes Kochſalz, Schwefelſäure entwickle hieraus Salzſäure, und die Auflöſung präcipitire die Queckſilber- und Silberſolution. Wie Pott anführt, gab es damals noch Andere, welche die Säure des Bernſteinſalzes für Salpeterſäure hielten; er ſelbſt aber zeigte in den Schriften der Berliner Akademie für 1753, daß alle dieſe Anſichten irrig ſeien, und daß die Bernſteinſäure eine eigenthümliche ſei, welche am meiſten Analogie mit den Pflanzenſäuren habe. Es beſtätigten dies die ausführlicheren Unterſuchungen, welche J. G. Stockar von Neuforn aus Schaffhauſen 1760 in ſeiner Dissertatio de succino veröffentlichte. Sofort hielt man die Bernſteinſäure für einen der näheren Beſtandtheile des Bernſteins, welchen Bergman in ſeiner Sciagraphia (1782) als petroleum acido succini adunatum definirte.

---

eiſenſäure. Schon im 16. Jahrhundert hatte Brunfels, im Anfange des 17. Bauhin u. A. wahrgenommen, daß aus den Ameiſenhaufen ein ſaurer Dunſt aufſteigt, und daß blaue Pflanzenfarben darin roth werden. Die Säure, welche dieſe Erſcheinungen hervorbringt, gewann zuerſt durch Deſtillation der Engländer John Wray, deſſen Verſuche in den Philosophical Transactions für 1670 beſchrieben ſind; er verglich dieſe Säure bereits mit dem Eſſig, und fand, daß ſie mit Blei eine Art Bleizucker und mit Eiſen eine adſtringirend ſchmeckende Flüſſigkeit bilde. (Um dieſelbe Zeit ſoll ein Deutſcher, Samuel Fiſcher, die Ameiſenſäure durch Deſtillation dargeſtellt haben; genauere Auskunft über dieſe Angabe habe ich mir nicht ver-

haffen können). Wray's Beobachtungen wurden beſtätigt durch Urban Ameiſenſäu
Hiärne, deſſen Acta et tentamina chymica in laboratorio Holmiensi eracta (1712) eine Abhandlung über dieſen Gegenſtand enthalten; Hiärne rigte den ſauren Charakter der durch Deſtillation der Ameiſen zu erhaltenden lüſſigkeit auch dadurch, daß ſie aus Schwefelleber Schwefel niederſchlage. uch Homberg ſagt in einer Abhandlung über die Säure im Blut und n den übrigen Theilen der Thiere (in den Pariſer Memoiren für 1712), ein Thier gebe bei der Deſtillation ſo viel Säure, als die Ameiſen; er habe ei der Deſtillation eine ſo ſtarke Säure erhalten, daß ſie wie Weineſſig eſchmeckt habe. Marggraf veröffentlichte eine Unterſuchung der Ameiſenſäure in den Schriften der Berliner Akademie für 1749; er ermittelte, aß ſie ſalpeterſaures Silber, Blei oder Queckſilber und ſalzſauren Kalk icht fälle, und alſo weder Vitriol- noch Salzſäure ſein könne; den Silberkalk löſe ſie auf, mit Queckſilberkalk digerirt reducire ſie dieſen. Verſchiedene ameiſenſaure Salze ſtellte er dar, und ſchloß, dieſe Säure ſei der Eſſigſäure zwar ſehr ähnlich, aber doch in manchen Stücken davon verſchieden. Die Ameiſenſäure wurde nun meiſt als eine eigenthümliche anerkannt, beſonders nachdem Arvidſon und Oehrn in einer Dissertatio de acido formicarum (1777) ſie und ihre Salze genauer unterſucht hatten. Andere Chemiker, namentlich Fourcroy und Vauquelin 1802, behaupteten, die Ameiſenſäure ſei nur ein Gemiſch aus Eſſigſäure und Aepfelſäure, was Suerſen 1805 und Gehlen*) 1812 widerlegten.

Die künſtliche Bildung von Ameiſenſäure aus anderen organiſchen

---

*) Adolph Ferdinand Gehlen war geboren zu Bütow in Pommern 1775. Er beſtimmte ſich dem Apothekerſtande, und ſtudirte längere Zeit in Königsberg, wo er als Doctor der Medicin promovirte. Von da ging er nach Berlin, wo er einige Zeit unter Klaproth arbeitete, und habilitirte ſich dann als Lehrer der Chemie in Halle. 1807 folgte er einem Rufe als Mitglied der Akademie nach München, wo er 1815 an einer Vergiftung durch Arſenikwaſſerſtoffgas ſtarb. — Er war Herausgeber des »neuen allgemeinen Journals der Chemie« (1803 bis 1805; 6 Bde.) und des »Journals für die Chemie und Phyſik« (1806 bis 1810; 9 Bände), einzelner Jahrgänge des Berliniſchen Jahrbuchs der Pharmacie, und des erſten Bandes des Repertoriums für die Pharmacie, welches Buchner ſeitdem fortſetzte. Von ihm erſchien u. a. eine »Faßliche Anleitung zu der Erzeugung und Gewinnung des Salpeters (1812; zweite Auflage 1815); 1806 eine Ueberſetzung von Berthollet's Elémens de l'art de teinture; und 1815 überſetzte er Berzelius' »Verſuch, — — ein Syſtem der Mineralogie zu begründen«.

Ameiſenſäure. Subſtanzen war ſchon im vorigen Jahrhundert mehrmals ausgeführt worden, aber die entſtehende Säure hatte man immer für Eſſigſäure gehalten. Scheele berichtete in ſeiner Unterſuchung des Braunſteins (1774), dieſer Körper gebe mit Zucker oder Gummi und Schwefelſäure erwärmt zur Entwicklung eines ſtechenden Dunſtes Anlaß, welcher in einer Vorlage aufgefangen ſich als wahrer Eſſig erweiſe; durch Erhitzen von Schwefelſäure, Zucker und Braunſtein könne man reine Eſſigſäure darſtellen. Von der Einwirkung der Weinſteinſäure auf den Braunſtein ſagte Scheele hier nur, es finde dabei ein ſtarkes Aufbrauſen Statt; Weſtrumb gab aber in ſeinen »Phyſikaliſch-chemiſchen Abhandlungen« (1785) an, aus Weinſteinſäure könne man durch Dephlogiſtiſirung mit Braunſtein Eſſigſäure ſcheiden. Daß ſich hier Ameiſenſäure bildet, entdeckte Döbereiner 1822, und gab Anweiſung, wie dieſe Säure künſtlich zu erhalten ſei.

Milchſäure. Scheele entdeckte in der ſauer gewordenen Milch eine beſondere Säure, welche als acidum lactis oder galacticum, Milchſäure, bezeichnet wurde; er beſchrieb ihre Eigenſchaften in den Schriften der Stockholmer Akademie für 1780. Dieſe Säure wurde von Anfang an häufig als mit anderen Säuren nahe übereinkommend betrachtet; Scheele machte ſogleich auf ihre große Aehnlichkeit mit der Eſſigſäure aufmerkſam; ſpäter, nach der Entdeckung der Aepfelſäure, hielt er die Milchſäure für mit dieſer nahe übereinſtimmend, und nur die Eigenſchaften des Kalkſalzes ſeien bei beiden verſchieden. Die Eigenthümlichkeit der Milchſäure wurde jedoch anerkannt, bis Bouillon-Lagrange 1804 und Fourcroy und Vauquelin 1806 behaupteten, ſie ſei nur Eſſigſäure, welche mit thieriſcher Materie verbunden ſei. Es wurde dies von vielen Chemikern angenommen, von anderen beſtritten. Berzelius vertheidigte die Eigenthümlichkeit der Milchſäure, welche er 1808 in der Flüſſigkeit der Muskeln entdeckte und ſpäter (1813) in noch mehreren thieriſchen Flüſſigkeiten nachwies; 1822 neigte zwar auch er zu der Anſicht hin, die Milchſäure ſei eine Verbindung von Eſſigſäure und thieriſcher Materie, 1827 aber ſprach er ſich gegen L. Gmelin dafür aus, die Milchſäure ſei für eine eigenthümliche Säure zu halten, wenn auch als ihre näheren Beſtandtheile Eſſigſäure und thieriſcher Stoff erwieſen werden ſollten, da ja der letztere jedenfalls mit der erſteren in die Zuſammenſetzung der milchſauren Salze eingehe. Daß die Milchſäure eine beſondere Säure ſei, zeigte die Analyſe derſelben von Mitſcherlich und Liebig

(1832); ein damit übereinſtimmendes Reſultat erhielten Pelouze und J. Gay-Luſſac 1833, welche auch die Identität zwiſchen der Milchſäure und der ſogenannten Nancyſäure beſtätigten. Braconnot zu Nancy hatte nämlich 1813, wo die Exiſtenz einer eigenthümlichen Milchſäure von vielen Chemikern als widerlegt betrachtet wurde, bemerkt, daß Reis mit Waſſer, Runkelrübenſaft und ähnliche Körper unter Bildung einer beſonderen Säure ſauer werden, welche er nach ſeinem Wohnort als acide nanceique bezeichnete; daß dieſe Säure Milchſäure ſei, erkannte A. Vogel in München 1818. Milchſäure

Ueber die Säure des Citronenſaftes, auf welche man ſchon ſehr frühe achten mußte, iſt mir erſt aus dem 13. Jahrhundert eine Erwähnung von Seiten eines Chemikers bekannt; Vincentius Bellovacenſis ſagt in dem Speculum naturale: Solutiva corporum multa sunt, ut aqua limonum, vel pomorum citrinorum, quae dicuntur melangoli, vel arangii, distillata per filtrum. In ähnlicher Weiſe, die Säure auch nur nach ihrer auflöſenden Wirkung betrachtend, ſagt auch noch Boerhave in ſeinen Elementis chemiae (1732), es gebe ſehr ſtarke vegetabiliſche Säuren, quum succus recens aurantii, citrei limonii, plumbum, stannum, cuprum, ferrum dissolvat, satisque fortiter calcinare queat, aeque quam fossilia acida. — Die Citronenſäure wurde mit anderen vegetabiliſchen Säuren verwechſelt; N. Lemery hielt ſie für Weinſtein, und meinte, bei der Bereitung des Extrait de Mars aperitif aus Eiſenroſt, Waſſer, Moſt und Citronenſaft wirken les sucs tartareux du raisin et des limons; Stahl hielt ſie für Eſſigſäure. Daß ſie hiervon verſchieden ſei, zeigte Retzius in den Schriften der Stockholmer Akademie für 1776; er gab hier eine Unterſuchung der Säuren in den Tamarinden und in dem Citronenſaft; von beiden ſtellte er das Kalkſalz dar, und ſchied aus dem mit Tamarinden bereiteten durch Schwefelſäure eine kryſtalliſirbare Säure, die er als identiſch mit der Weinſteinſäure betrachtete; die Säure aus dem Citronenſaft iſolirte er nicht, gab aber an, ſie unterſcheide ſich von der Weinſteinſäure dadurch, daß ſie nicht ein im Waſſer ſchwerlösliches Kaliſalz bilde, und von der Eſſigſäure darin, daß ihr Bleiſalz in Waſſer unlöslich ſei. Die kryſtalliſirte Citronenſäure und ihre Darſtellung beſchrieb zuerſt Scheele 1784. Citronenſäure

Den Saft von ſauren Birnen betrachtete bereits Geber (vergl. Seite 331) als eine Säure oder auflöſende Flüſſigkeit. Der auflöſenden Kraft, Aepfelſä

Aepfelſäure. welche der Aepfelſaft auf Metalle hat, bediente man ſich ſchon im 16. Jahrhundert zur Darſtellung von Arzneimitteln; Libavius beſchreibt in ſeiner Alchymia (1595) die Methode, Extracte zu bereiten, indem man die zu extrahirenden Körper in ausgehöhlte Aepfel bringe, und die Tinctura Martis pomata iſt ſeit jener Zeit bekannt. Libavius ſpricht auch in der angeführten Schrift von dem Saft, welchen die »baccae ericae bacciferae (Mehlbeer vocant Germani)« geben; succus evadit ruber, et acidum quid sapit. — Daß der Aepfelſaft mit Natron ein eigenthümliches Salz bilde, berichtete Donald Monro in den Philosophical Transactions für 1767. Scheele zeigte 1785, daß der Saft der Rauchbeeren (ribes grossularia) neben Citronenſäure eine andere Säure enthalte, welche ein im Waſſer löslicheres Kalkſalz, als die erſtere Säure, bilde, und welche ſich in dem Saft der ſauren Aepfel reichlich finde, weshalb er ſie Aepfelſäure nannte. Er zeigte ihren Unterſchied von der Citronenſäure, und beſtimmte für viele Pflanzen, ob ſie eine oder beide Säuren enthalten. — Zunächſt unterſuchte ſie vorzüglich Vauquelin (vergl. Theil I, Seite 353), deſſen Beobachtungen weſentlich dazu beitrugen, die Eigenthümlichkeit der Aepfelſäure anerkennen zu laſſen; Bouillon-Lagrange und A. Vogel behaupteten dagegen 1807, die Aepfelſäure ſei nur eine Miſchung von Eſſigſäure und Extractivſtoff. — Daß die Säure, welche Donovan 1815 aus den Vogelbeeren erhalten, und als eine eigenthümliche Vogelbeerſäure (acide sorbique) genannt hatte, reinere Aepfelſäure ſei, zeigte Braconnot 1818.

Gallusſäure. Die Alten*) kannten die Eigenſchaft des Saftes der Gall- und Granatäpfel, mit gewiſſen (eiſenhaltigen) Subſtanzen eine ſchwarze Färbung zu geben, und bedienten ſich derſelben als einer Reaction zur chemiſchen Prüfung (vergl. Theil II, Seite 51). Daß Galläpfelſaft mit eiſenhaltigen Subſtanzen ſchwarze Färbung giebt, wußte Paracelſus; daß der Saft von Eichen, Erlen, Galläpfeln u. a. ſowohl eiſenhaltige, wie kupferhaltige Löſungen dunkel färbt, Libavius um 1600 (vergl. Theil II, Seite 56); daß Galläpfeltinctur überhaupt die verſchiedenen Metalle mit

*) Des Leders wird in den Schriften der Alten ſo oft erwähnt, daß an ihrer Bekanntſchaft mit dieſem Product nicht gezweifelt werden kann. Doch iſt mir keine nähere Angabe über die von den Alten befolgte Methode, zu gerben, oder über die Subſtanzen, welche hierzu beſonders brauchbar ſind, bekannt.

)iedener Farbe niederſchlägt, Tachenius 1666 (vergl. Theil II, Seite Gallusſäure
Daß viele Pflanzen den Stoff in ſich ſchließen, welcher Eiſenlöſung
irzt, wurde beſonders gegen das Ende des 17. und den Anfang des
Jahrhunderts bekannt. Tachenius kannte bereits mehrere ſolcher
ızen (vergl. weiter unten); Boyle nennt in ſeinen Memoirs for the
ral experimental history of mineral waters (1685) in dieſer Bezie-
Galläpfel, Eichenlaub, Granatäpfel, getrocknete Roſen, Myrobalanen,
ıholz und andere abſtringirende Pflanzen, Fr. Hoffmann ſagt in
: Schrift de elementis aquarum mineralium recte dijudicandis et
ınandis, daſſelbe, wie Galläpfel, leiſten in Rückſicht auf das Schwärzen
)altiger Waſſer auch folia quercus, flores balaustiorum, cortices gra-
rum, extractum herbae thee et tormentillae.

Obgleich ſchon Geber den Granatäpfelſaft zu den Säuren gerechnet zu
ı ſcheint (vergl. Seite 331), waltete doch lange die Anſicht vor, der
äpfelſaft ſchlage durch einen Gehalt an Alkali das Eiſen und andere
alle nieder. So meinte Tachenius in ſeinem Hippocrates chymicus
6), indem er die Wirkung anderer abſtringirender Pflanzen mit der
Galläpfel verglich: Simili alcali volatili, et occulto, abundant quam
ima vegetabilia, ut sempervivum majus, salvia, granatorum corti-
quae omnia (mit ſchwefelſaurem Eiſen zuſammengebracht) vitrioli aci-
absumunt et colcothar dejiciunt plus minus nigrum. Aehnlicher
ht war L. Lemery in einer Abhandlung, welche in den Memoiren
Pariſer Akademie für 1707 ſteht, und über die Vitriolarten und die
lehung der Dinte handelt; auch er meinte, die Galläpfel ſeien abſorbi-
r (alkaliſcher Natur), und deshalb werde durch ſie das Eiſen aus ſeiner
ng ausgefällt, und ſei dann darin mit ſeiner natürlichen, das ſei der
ırzen, Farbe enthalten. Daß die Galläpfel als abſorbirende Subſtanz
n, laſſe ſich daraus erweiſen, daß ſie zu Metallöſungen geſetzt dieſe
o niederſchlagen, wie Weinſteinſalz, Salmiakgeiſt, Kalkwaſſer u. dergl.
e letzteren Subſtanzen fällen nach Lemery das Eiſen deshalb nicht
ırz, weil ſie des ſchwefeligen Beſtandtheiles entbehren, welcher in den
äpfeln enthalten ſei, und ohne welchen ein abſorbirender Stoff die Säure
Zwiſchenräumen des Eiſens nicht vollſtändig entziehen könne; Beweis
r ſei, daß jene abſorbirenden Körper mit Schwefel verbunden (Kali- oder
ſchwefelleber) den Eiſenvitriol wirklich ſchwarz fällen. — Dieſer Mei-
ı vermuthete zuerſt Bergman in ſeinen Anmerkungen zu

Gallusſäure. Scheffer's Vorleſungen (1775), in den abſtringirenden Subſtanzen möge eine vegetabiliſche Säure enthalten ſein, und Morveau, Maret und Durande gaben wirklich in den von ihnen (1777) herausgegebenen Elemens de chymie an, bei der trocknen Deſtillation von Galläpfeln ſublimire ein Körper, welcher die Eiſenauflöſungen ſchwärze, und ſich als eine wahre Säure erweiſe. Retzius ſuchte dann (Prolegomena in pharmacologiam regni vegetabilis; 1783) dieſe Säure auf die Art reiner zu erhalten, daß er den abgedampften Galläpfelextract mit kaltem Waſſer behandelte; der Auszug brauſe nun mit kohlenſauren Alkalien, und zeige die Eigenſchaften einer Säure. 1786 gab endlich Scheele die Methode an, den wäſſerigen Extract der Galläpfel der Luft auszuſetzen, und aus dem ſich bildenden Bodenſatz durch Umkryſtalliſiren die reinere Gallusſäure darzuſtellen. — Auch die Eigenthümlichkeit dieſer Säure bezweifelte Bouillon-Lagrange 1806, und hielt es für wahrſcheinlich, daß dieſelbe aus Eſſigſäure, Gerbeſtoff und Extractivſtoff beſtehe.

Scheele machte ſchon darauf aufmerkſam, daß die Gallusſäure bei der trocknen Deſtillation einen Sublimat gebe, welcher gleichfalls den Eiſenvitriol niederſchlage; er berichtet dieſen letzteren Umſtand als etwas Merkwürdiges, und ſcheint alſo den Sublimat nicht für eigentliche Gallusſäure gehalten zu haben. Dies ſchloſſen auch nach Scheele's Verſuchen mehrere andere Chemiker; ſo Berthollet in ſeiner Statique chimique (1803). Andere hielten die ſublimirte Säure für reine Gallusſäure; ſo Fourcroy ſchon 1794 in ſeinen Elemens d'histoire naturelle et de chimie, und die meiſten Chemiker, namentlich Berzelius 1814, welcher zuerſt die quantitative Zuſammenſetzung der Gallusſäure zu beſtimmen ſuchte. Einen Unterſchied zwiſchen der ſublimirten und der eigentlichen Gallusſäure fand Braconnot 1831, was Pelouze 1833 beſtätigte.

Gerbeſäure. Die (zuerſt als Tannin oder Gerbeſtoff benannte) Gerbeſäure unterſchieden Deyeux (1793) und beſtimmter Seguin (1795) als einen eigenthümlichen Körper.

Honigſtein-ſäure. Eines als Honigſtein bezeichneten Minerals wird ſchon in mineralogiſchen Schriften des 16. Jahrhunderts erwähnt; »Melitites, Honigſtein« nennt Agricola in dem worterklärenden Regiſter zu ſeinen mineralogiſchen Werken; in ſeiner Schrift de ortu et causis subterraneorum ſagt er davon: ex saxo calcis oritur gypsum, melitites, galactites, aliique lapides.

und in ſeiner Abhandlung de natura fossilium: ex saxis calcis, sed cinereis, gignitur galactites et melitites; quorum uterque cinereus est; uterque cotibus attritus reddit lacteum succum, ex quo galactites nomen invenit; utriusque succus est dulcis, verum dulcior melititae. atque iccirco a melle propter similitudinem saporis est appellatus. — Das hier als Honigſtein benannte Mineral war alſo offenbar ein ganz anderes, als das jetzt ſo bezeichnete; das letztere wurde erſt gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts zu Artern in Thüringen aufgefunden, und von Werner als eigenthümlich bekannt gemacht und benannt. — Den eigenthümlichen Honigſtein unterſuchten zuerſt Abich und Lampadius 1797; der Erſtere glaubte darin Kohlenſäure, Thonerde und Waſſer mit etwas Benzoëſäure und Eiſenoxyd zu finden, der Letztere ſehr viel (über 85 Procent) Kohlenſtoff nebſt Thonerde, Kieſelerde und Waſſer. Klaproth entdeckte 1799, daß der Honigſtein das Alaunerdeſalz einer eigenthümlichen Säure ſei, welche den vegetabiliſchen Säuren nahe komme. Honigſtein

---

Die Unterſuchung des Berlinerblaus bildete den Ausgangspunkt zur Erkenntniß der Blauſäure und des Cyans und ſeiner Verbindungen. Blauſäu Cyan. Entdeckung Berlinerbl.

Von der Entdeckung des Berlinerblaus gaben zuerſt die Miscellanea Berolinensia 1710 Nachricht. Die hier mitgetheilte kurze notitia coerulei Berolinensis nuper inventi beſpricht zuerſt, daß man bisher nur ſchlechte oder ſehr theure blaue Farben beſeſſen habe; vor einigen Jahren ſei aber das Berlinerblau erfunden worden, das jetzt bekannt zu machen ſei. Es wird nun die Schönheit der Farbe deſſelben gelobt, und angeführt, daß es zu jeder Art der Malerei brauchbar ſei; es wird erinnert, daß man zwei Sorten, dunkleres und helleres habe, und ſchließlich verſichert, es ſei ganz unſchädlich, und kein Arſenik darin enthalten; ohne Gefahr könne man Zuckerwaaren damit färben, und beim Malen den Pinſel durch die Lippen ziehen. Zu verkaufen ſei es bei dem Buchhändler der Berliner Akademie; es koſte nur den zehnten Theil des Preiſes des beſten Ultramarins. Das war die erſte Nachricht von dem Berlinerblau; über Entdecker und Zubereitung wird hier Nichts geſagt.

Genauere Auskunft über dieſe Entdeckung gab Stahl in ſeinen Experimentis, observationibus, animadversionibus CCC etc. (1731). Nach ihm beruhte die erſte Wahrnehmung jener Farbe auf einem glücklichen

Entdeckung des Berlinerblaus.

Zufall. Ein Farbenkünſtler Diesbach wollte Florentinerlack bereiten durch Niederſchlagen eines Abſuds von Cochenille mit Alaun und etwas Eiſenvitriol durch fixes Alkali; er bat den bekannten Alchemiſten Dippel*), ihm zu dieſem Zweck etwas von dem Kali zu überlaſſen, über welches Dippel das nach ihm benannte thieriſche Oel zur Reinigung mehrmals deſtillirt, und das er dann als unbrauchbar bei Seite geſtellt hatte. Bei Anwendung dieſes Alkali's erhielt Diesbach ſtatt des erwarteten rothen Pigments ein blaues; er theilte die Beobachtung an Dippel mit, welcher ſogleich einſah, die Bildung der blauen Farbe müſſe auf der Einwirkung des gebrauchten Alkali's auf den Eiſenvitriol beruhen. Dippel bereitete ſein thieriſches Oel aus Blut, und ſo wurde als die erſte Darſtellung von Berlinerblau die gefunden, Alkali mit Blut zu calciniren, und Eiſenvitriollöſung damit niederzuſchlagen.

Die Bereitung des Berlinerblaus blieb Geheimniß, bis ſie der Engländer Woodward in den Philosophical Transactions 1724 veröffentlichte. (Die hier gegebene Vorſchrift iſt, gleiche Theile Weinſtein und Salpeter verpuffen zu laſſen, das entſtehende Alkali mit getrocknetem Rindsblut zu calciniren, auszulaugen, und mit der erhaltenen Flüſſigkeit eine Löſung von Eiſenvitriol und Alaun zu fällen. Es bilde ſich ein grünlicher Niederſchlag, der auf Zuſatz von Salzſäure blau werde.) Noch in demſelben Jahre zeigte ſein Landsmann John Brown, daß auch Fleiſch mit Alkali calcinirt Blutlauge giebt, und 1725 bewies St. F. Geoffroy, daß außer Blut noch viele andere Körper zur Darſtellung des Berlinerblaus anwendbar ſind, namentlich Wolle und pulveriſirtes gebranntes Hirſchhorn, und er zweifelte nicht daran, daß man alle anderen thieriſchen Subſtanzen dazu gebrauchen könne.

Irrige Anſichten über die Conſtitution des Berlinerblaus.

Darüber, was die neue Farbe eigentlich ſei, hatte man zu jener Zeit ſonderbare Anſichten. Der Engländer John Brown meinte 1725, das Eiſen in dem Vitriol ſei es, was eigentlich die blaue Farbe gebe; das Rinds-

*) Johann Conrad Dippel war 1673 auf dem Frankenſtein im Odenwald geboren. Zuerſt widmete er ſich der Theologie, von welcher er aber durch die Alchemie bald abgezogen wurde. Er trieb ſich viel umher, und ſtarb als däniſcher Kanzleirath 1734. Seine chemiſchen, oder vielmehr alchemiſtiſchen Schriften, welche er unter dem Namen Chriſtianus Democritus herausgab, ſind folgende: »Wegweiſer zum verlorenen Licht und Recht« u. ſ. w. (1704); »Chymiſcher Verſuch zu deſtilliren« (1729); »Aufrichtiger Proteſtant« u. ſ. w. (1733) u. a.

blut und das Alkali dienten nur dazu, die Eigenſchaft des Eiſens, blau zu färben, hervortreten zu laſſen; Berlinerblau ſei die Erde des Alauns, die durch einen Beſtandtheil des Eiſens blau gefärbt ſei. Dieſer Anſicht pflichtete St. F. Geoffroy 1725 bei; er glaubte, im Eiſen befinde ſich ein erdharziger Beſtandtheil (une partie bitumineuse), welchem die blaue Farbe eigenthümlich ſei, wie dies daraus hervorgehe, daß der Stahl bei dem Erhitzen, où ce bitume rarefié par la chaleur du feu est un peu élevé à la surface du métal, blau anlaufe. Er hielt das mit Blut calcinirte Alkali für eine Art Seife, welche thieriſches Oel enthalte. Bei der Vermiſchung der Blutlauge mit der Löſung von Vitriol und Alaun vereinige ſich die Säure dieſer Salze mit dem zugeſetzten Alkali, die Erden des Vitriols und des Alauns fallen nieder, die letztere gefärbt durch das Bitumen des Eiſens, welches durch das thieriſche Oel aufgenommen und mit dieſer Erde verbunden worden ſei. Die gefärbte Alaunerde ſei blau, aber wegen der Beimiſchung von gelber Eiſenerde ſehe der Niederſchlag grün aus; Salzſäure nehme die Eiſenerde und die nicht gefärbte Erde des Alauns auf und laſſe nur die blau gefärbte Erde zurück (il ne reste plus que la terre alumineuse, qui étoit chargée du bitume bleu du fer); das ſei das Berlinerblau. In einer anderen Abhandlung von demſelben Jahre verließ Geoffroy dieſe Theorie, inſofern die Färbung auf einer Uebertragung des Bitumens des Eiſens mittelſt thieriſchen Oeles vor ſich gehen ſollte; er äußerte ſich jetzt nur ſehr allgemein, das Alkali erhalte die Eigenſchaft, mit Vitriol und Alaun einen blau werdenden Niederſchlag hervorzubringen, dadurch, daß ſich Phlogiſton (le principe inflammable) in großer Menge in ihm anhäufe.

Früheres Auf über die Con tion des Ber blaus.

Cl. J. Geoffroy ſtellte 1743 folgende Anſicht auf: Reines Alkali würde aus der Löſung von Vitriol und Alaun nur Eiſenerde und Erde des Alauns niederſchlagen. Durch das Calciniren mit Blut miſche man dem Alkali Brennbares zu (er bezeichnet dies noch als soufre animal oder principe sulfureux (vergl. Theil III, Seite 115); dieſes reducire etwas Eiſen bei der Fällung; das gefällte fein zertheilte Eiſen ſehe für ſich ſchwarz aus, aber durch die Erde des Alauns zertheilt, blau; die Zumiſchung von gelber Eiſenerde mache den Niederſchlag grün; dieſe Eiſenerde werde durch die Salzſäure entfernt, qui laisse net le mars revifié sur la terre de l'alun dont les surfaces se trouvent alors disposées de telle sorte qu'elles réfléchissent les rayons bleus. Geoffroy giebt hier auch an, daß man den

Niederſchlag von Vitriol und Alaun mit Blutlauge auch durch etwas Salpeterſäure blau machen könne, daß auch ohne Zuſatz von aller Säure nach der Präcipitation ſich ein blauer Niederſchlag erhalten laſſe, und daß dies beſonders gelinge, wenn man einen Eiſenvitriol anwende, der lange aufgelöſt geweſen ſei, und aus welchem ſich Eiſenerde abgeſetzt habe (eiſenoxydhaltigen Vitriol). — Die Blutlauge nennt er auch un alkali rendu sulfureux par une matière animale; was dem Alkali hier zugemiſcht ſei, laſſe ſich am beſten mit dem Phosphor vergleichen; in dem Berlinerblau ſei ein principe sulfureux extrait des matières animales, subtilisé par le feu, réuni à des parties ferrugineuses extrêmement divisées et joint à une terre absorbante. Geoffroy erwähnt noch, daß das Berlinerblau bei dem Erhitzen in verſchloſſenen Gefäßen flüchtiges Laugenſalz entwickele.

Eine ähnliche Anſicht äußerte der Franzoſe Menon 1747 und 1749; auch nach ihm kommt die blaue Farbe dem Eiſen weſentlich zu; Berlinerblau ſei Eiſen, welches durch das Brennbare der Blutlauge von aller ſalzartigen Materie genau geſchieden ſei, und Erde aus dem Alaun, deren Farbe die dunkle des Eiſens etwas heller werden laſſe.

Die eben beſprochenen Meinungen gingen ſchon zum Theil dahin, daß das Alkali bei dem Calciniren mit Blut brennbare Beſtandtheile aufnehme, phlogiſtiſirt werde. Dieſe Anſicht führte Macquer weiter aus; ſeine erſte Abhandlung über das Berlinerblau (1749) beſchäftigte ſich vorzüglich mit der Anwendung deſſelben in der Färberei, ſeine zweite (1752) unterſuchte die Beſtandtheile dieſes Farbenmaterials. Macquer zeigte hier zuerſt gegen die früher manchmal geäußerte Meinung, wonach nur der brennbare Beſtandtheil des Eiſens in dem Berlinerblau enthalten ſein ſollte, daß dieſes Metall ganz darin enthalten iſt; ſodann beſchrieb er, wie Alkali auf dieſen Körper einwirkt. Er fand, daß dabei Eiſenkalk zurückbleibt, und daß das Alkali eine Subſtanz aufnimmt, die es zum Theil neutraliſirt; wenig Alkali mit überſchüſſigem Berlinerblau gekocht, wurde neutral, und die Flüſſigkeit fällte Eiſenlöſungen blau. Macquer zeigte noch, daß der Alaun und die in ihm enthaltene Erde zur Bildung des Berlinerblaus nichts beitragen; er erklärte dieſes Pigment für Eiſen, das durch einen beſonderen Stoff blau gefärbt ſei; dieſer Stoff ſei brennbarer Natur, phlogiſtonartig; daher der Name phlogiſtiſirtes Alkali für dasjenige, mit welchem dieſer Stoff nach Macquer's Verfahren verbunden worden iſt.

Das ſo erhaltene phlogiſtiſirte Alkali (das Blutlaugenſalz) hielt man

lange für eiſenfrei, oder doch das darin befindliche Eiſen nur für eine Verunreinigung. Darauf, daß die nach Macquer's Vorſchrift erhaltene Flüſſigkeit eiſenhaltig iſt, machte Baumé 1773 aufmerkſam, und gab an, daß ſie auf Zuſatz von Eſſig einen ſich bläuenden Niederſchlag bilde. Mehrere Methoden wurden zu jener Zeit veröffentlicht, nach welchen man dem Macquer'ſchen phlogiſtiſirten Alkali den Eiſengehalt ganz entziehen könne, was damals als eine um ſo wichtigere Aufgabe erſchien, da man ſich dieſer Verbindung, nach Bergman's Vorſchlag, bedienen wollte, Eiſen behufs der quantitativen Beſtimmung damit auszufällen, bis endlich Bertholle 1787 zeigte, daß das reine nach Macquer's Verfahren bereitete Blutlaugenſalz Eiſen als weſentlichen Beſtandtheil enthält. Entdeckung Blutlaugen

Daß ſich dieſes Salz, das Kaliumeiſencyanür oder Ferrocyankalium, in feſter Geſtalt darſtellen läßt, erwähnen zuerſt Sage in ſeiner Mineralogie docimastique 1772, und Bergman in ſeinen Anmerkungen zu den von ihm herausgegebenen Vorleſungen Scheffer's 1775. Scheele gab 1784 an, dieſes Salz durch ſtarken Weingeiſt aus ſeiner Auflöſung zu fällen. — Daß ſtatt des Kali's zur Bereitung des phlogiſtiſirten Alkali's aus Berlinerblau auch flüchtiges Alkali dienen kann, zeigte Meyer in Osnabrück ſchon 1764 in ſeinen »Chymiſchen Verſuchen zur näheren Erkenntniß des ungelöſchten Kalkes« u. ſ. w.; die entſtehende Verbindung (Ammoniumeiſencyanür) wurde als flüchtige Blutlauge benannt.

Betrachten wir jetzt, wie ſich die Kenntniß des Stoffes, welcher der Blutlauge und dem Berlinerblau eigenthümlich iſt, weiter entwickelte. Bisher war er meiſt als ein verbrennlicher oder phlogiſtonartiger Körper betrachtet worden (weil man ſpäter das Phlogiſton für identiſch mit dem Waſſerſtoffgas hielt, erklärte de la Metherie in ſeinem Essai sur l'air pur 1785 die Blutlauge für Alkali, welches mit brennbarer Luft verbunden ſei); 1772 meinte Sage in ſeinen Elemens de mineralogie docimastique, jener Stoff ſei nichts Anderes als Phosphorſäure; das folgende Jahr unterſchied er ihn von der Phosphorſäure ganz allgemein als eine thieriſche Säure. Guyton de Morveau 1772 und Bergman 1775 hielten dieſen Stoff gleichfalls für eine Säure, aber keiner ermittelte etwas über ihre Conſtitution. 1784 erklärte Weſtrumb die Blutlauge für eine Miſchung aus einem thieriſchen Oel, einer beſonderen ſalmiakartigen Subſtanz und einer Säure, die an das Alkali gebunden ſei, und 1786 behauptete er, der eigenthümliche färbende Stoff in der Blutlauge ſei eine Verbindung von Phosphorſäure, Anſichten ü färbende P in dem Be blau und Blutlauge

hun über das rende Prinzip em Berliner- in und dem mangenſalz.

flüchtigem Alkali und Phlogiſton, er ſei eine Art deſtillirbarer flüchtiger Phosphorſeife.

Dieſe Anſicht fand in Deutſchland Anhänger, aber nur ſo lange, bis das antiphlogiſtiſche Syſtem auch hier die Oberhand bekam und man die Unterſuchungen der Antiphlogiſtiker, welche hier bisher oft wenig geachtet worden waren, beſſer würdigte. Da trat denn auch Weſtrumb's Anſicht zurück vor den Reſultaten, welche Berthollet gefunden hatte; Berthollet's Unterſuchungen ſelbſt aber ging eine wichtige Arbeit von Scheele voraus, über welche zuerſt zu berichten iſt.

ıdeckung der Blauſäure.

Dieſe Arbeit wurde in den Abhandlungen der Stockholmer Akademie für 1782 und 1783 publicirt. Scheele fand, daß ſich das färbende Princip der Blutlauge oder des Blutlaugenſalzes iſoliren läßt, wenn man dieſe Körper mit Schwefelſäure deſtillirt. Er zeigte, daß hier eine Luftart übergeht, welche entzündlich iſt, vom Waſſer abſorbirt wird, und den Eiſenkalk, der ſich auf einem erſt mit Eiſenvitriollöſung und dann mit Alkali benetzten Papiere befindet, blau färbt. Dieſer Körper erhielt die Benennung Berlinerblauſäure, abgekürzt Blauſäure (Bergman nannte ſie acidum coerulei berolinensis oder acidum tingens, Guyton de Morveau acide prussique, Hermbſtädt zootiſche Säure). — Scheele zog aus den Beobachtungen, daß die gasförmige Blauſäure bei der Verbrennung Luftſäure (Kohlenſäure) giebt, daß die blauſauren Salze bei der Deſtillation flüchtiges Alkali geben, und daß vegetabiliſche Kohle und Alkali nicht für ſich, wohl aber wenn Salmiak auf ſie in der Hitze einwirkt, Blutlauge bilden, die Schlußfolgerung, die Blauſäure beſtehe aus flüchtigem Laugenſalze und Kohlenſtoff (oder aus flüchtigem Laugenſalze, Luftſäure und Phlogiſton). Bei dieſer Unterſuchung entdeckte Scheele auch das Cyanqueckſilber, indem er Berlinerblau mit Queckſilberoxyd kochte. Er erhielt Cyanammonium, indem er das mit Berlinerblau digerirte Ammoniak deſtillirte; nach ſeiner Angabe erhält man in der Vorlage flüchtiges Alkali, mit dem färbenden Stoffe des Berlinerblaus geſchwängert. Er gab auch an, man erhalte es durch Deſtillation des Ochſenblutes. Er beobachtete, daß die Verbindung, welche man durch Vereinigung der Blauſäure mit wäſſerigem Kali erhält, ſich durch die Wärme leicht zerſetzt. Er ſcheint bereits vermuthet zu haben, daß in dem Berlinerblau verſchiedene Eiſenkalke (verſchiedene Oxydationsſtufen des Eiſens) enthalten ſind, und daß in der Macquer'ſchen Blutlauge unvollkommener Eiſenkalk (Eiſenoxydul) enthalten iſt.

Berthollet führte dieſe Unterſuchungen 1787 weiter fort. Er zeigte Untersuchung Blausäure
erſt, wie ſchon oben erwähnt wurde, daß in dem ſogenannten phlogiſti-
rten Alkali (dem Kaliumeiſencyanür) neben Blauſäure und Alkali auch
iſen enthalten iſt; er fand, daß Chlor bei ſeiner Einwirkung auf Blau-
ure Salzſäure bildet, und daß eine andere flüchtigere Verbindung von
rchdringenderem Geruche entſteht, die er für oxydirte Blauſäure hielt.
r fand als Zerſetzungsproducte der blauſauren Salze Ammoniak und Koh-
ſäure, und betrachtete hiernach die Blauſäure als aus Stickſtoff, Waſſer-
ff und Kohlenſtoff zuſammengeſetzt (dieſe Anſicht fand Unterſtützung in
louet's Verſuchen [1791], welche die ſchon von Scheele wahrgenom-
ene Bildung der Blauſäure bei Einwirkung des Ammoniaks auf glühende
hle beſtätigten). Berthollet glaubte, die Blauſäure enthalte keinen
auerſtoff, weniger aber auf directe Verſuche geſtützt, als auf theoretiſche
etrachtungen; unwahrſcheinlich ſei es, daß Sauerſtoff darin enthalten ſei,
noch andere Stoffe zugegen ſeien (Kohlenſtoff und Waſſerſtoff), welche große
eigung haben, mit dem Sauerſtoff beſondere Verbindungen einzugehen,
b da die Blauſäure eine ziemlich hohe Temperatur ohne Zerſetzung ertra-
n könne; keinenfalls ſei ſo viel Sauerſtoff in ihr enthalten, daß er allen
rin vorhandenen Kohlenſtoff oxydiren könne, denn bei der Deſtillation des
rliner blaus erhalte man kohlenwaſſerſtoffhaltiges Gas.

Vauquelin und Fourcroy entdeckten bald darauf, daß ſich Blau-
re bei der Behandlung vieler organiſcher Stoffe mit Salpeterſäure bildet,
b der Letztere zog daraus den Schluß, die Salpeterſäure liefere hierbei den
auerſtoff als einen der zur Entſtehung der Blauſäure nothwendigen Be-
ndtheile. In ſeiner Statique chimique (1803) ließ Berthollet die
age unentſchieden, zog aber doch vor, die Blauſäure unter der Voraus-
ung abzuhandeln, daß ſie keinen Sauerſtoff enthalte. Ihre Entſtehung
lärte er folgendermaßen: durch das Calciniren von Alkali mit thieriſchen
bſtanzen bilde ſich eine Verbindung von Kohle und Stickſtoff (charbon
te), welche ſich mit dem Alkali vereinige; es entſtehe eine Zuſammenſetzung,
che der Schwefelleber vergleichbar ſei, und mit Waſſer in Berührung
es ähnlich wie die Schwefelleber zerſetze; nach Berthollet tritt der
ſſerſtoff des Waſſers an die Verbindung von Kohle und Stickſtoff und
et Blauſäure (nebſt etwas Ammoniak), und der Sauerſtoff des Waſſers
dirt einen anderen Theil Kohle zu Kohlenſäure. — Berthollet machte
noch darauf aufmerkſam, daß die Blauſäure ſelbſt kaum den Namen

Unterſuchung der Blauſäure.

einer Säure verdiene, daß ſie aber durch Verbindung mit oxydirtem Eiſen zu einem Körper werde, der weit mehr Analogie mit den anderen Säuren zeige.

In demſelben Jahre, wo Berthollet dieſe Anſichten ausſprach (1803), legte auch Curaudau dem Pariſer Inſtitut eine Abhandlung über die Blauſäure vor. Auch er betrachtete das mit thieriſchen Subſtanzen calcinirte Alkali als eine Verbindung von Kohlenſtoff und Stickſtoff mit Alkali, welche mit Waſſer in Berührung dieſes zerſetze und Blauſäure bilde. Die Blauſäure ſelbſt (die Verbindung aus Kohlenſtoff, Stickſtoff und Waſſerſtoff), ſei aber keine Säure, ſondern ein Radical (er ſchlug dafür den Namen Prussire vor), welches unter der Einwirkung von Metalloxyden durch den Sauerſtoffgehalt derſelben erſt zu einer Säure werde. Deshalb neutraliſire die Blauſäure für ſich das Kali nicht, wohl aber die mit oxydirtem Eiſen verbundene.

Auch Prouſt arbeitete zu jener Zeit über dieſen Gegenſtand. Er zeigte 1799, daß die niedrigſte Oxydationsſtufe des Eiſens durch Blutlaugenſalz weiß niedergeſchlagen wird, und daß der Niederſchlag ſich erſt blau färbt, wenn das Eiſen in ihm ſich höher oxydirt. Berthollet beſtritt dies in ſeiner Statique chimique, und behauptete, der weiße Niederſchlag aus Eiſenvitriollöſung mit Blutlaugenſalz könne auch ohne Aufnahme von Sauerſtoff ſich blau färben; ſeine Erklärung, wie dies geſchehen ſoll, iſt mir nicht ganz klar; er ſcheint zu glauben, ein weißer Niederſchlag bilde ſich hier, wenn nur wenig Waſſer zugegen ſei, und dieſer enthalte dann Stickſtoffſäure, ein blauer bilde ſich bei Gegenwart von vielem Waſſer, und das ſei reineres blauſaures Eiſen. 1806 zeigte Prouſt, daß das Eiſenoxyd aus dem Blutlaugenſalz die Blauſäure nicht verläßt, wenn ſie durch Wahlverwandtſchaft von einer Baſis auf eine andere übertragen wird, und daß es auch in dem Berlinerblau enthalten iſt. Auch er erklärte die Blauſäure für eine Verbindung von Kohlenſtoff, Stickſtoff und Waſſerſtoff, deren Zuſammenſetzungsverhältniß aber noch unbekannt ſei.

Vollſtändiger noch lehrte viele blauſaure Verbindungen Ittner*) kennen durch ſeine »Beiträge zur Geſchichte der Blauſäure« (1809). Er erhielt die waſſerfreie Blauſäure in Gasgeſtalt; aus der Zerſetzung der mit

*) Franz von Ittner ſtarb 1821, 35 Jahre alt, als Profeſſor der Chemie und Mineralogie zu Freiburg im Breisgau.

ſerigen Blauſäure, welche in ſtickſtoffhaltige Kohle und Ammoniak zerfalle, Unterſuchung Blauſäure
ſchloß auch er, daß ihre Beſtandtheile Stickſtoff, Kohlenſtoff und Waſſerſtoff ſeien. Er betrachtete die Verbindungen des Eiſenoxyduls mit Blauſäure und anderen Baſen als Doppelſalze. Durch ihn wurden die giftigen Eigenſchaften der Blauſäure außer Zweifel geſetzt *).

Die von Bertholet bereits angedeutete Anſicht, die Blauſäure werde durch Verbindung mit oxydirtem Eiſen zu einer ſtärkeren Säure, wurde von Robert Porret wieder aufgenommen, von welchem die Schriften der Royal society zu London für 1814 und 1815 zwei Abhandlungen über dieſen Gegenſtand enthalten. Porret behauptete hier, die ſogenannten blauſauren Doppelſalze, welche Eiſenoxydul enthalten, ſeien als einfache Salze zu betrachten, deren Säure aus den Beſtandtheilen der Blauſäure und aus Eiſenoxydul zuſammengeſetzt ſei. Dieſe Säure nannte er Ferruretted-Chyazic-Acid, um ihre Beſtandtheile zu bezeichnen (aus C [arbon], hy [drogen], az [ot] zuſammengeſetzt). Ebenſo wie das Eiſenoxydul habe Entdeckung Schwefelblau
auch der Schwefel das Vermögen, mit den Beſtandtheilen der Blauſäure eine ſtärkere Säure zu bilden; das Product dieſer Vereinigung, die Schwefelblauſäure, nannte er Sulphuretted-Chyazic-Acid. (Die Schwefelblauſäure wurde durch Porret zuerſt beſtimmter bekannt; daß blauſaure Salze unter gewiſſen Umſtänden das Vermögen erhalten können, Eiſenoxydlöſungen roth zu färben, war ſchon früher beobachtet worden, namentlich von Winterl 1790 [welcher annahm, es wirke hier eine eigenthümliche Säure, die Blutſäure], von Bucholz 1798, von Rink 1804, u. A. — Porret erhielt dieſe Säure zuerſt 1808, als er Schwefelkalium und Berlinerblau mit einander kochte.

*) Dioskorides und andere Schriftſteller des Alterthums erwähnen bereits der giftigen Wirkung der bitteren Mandeln auf Thiere. Poli lehrte 1713 aus Kirſchlorbeerblättern ein betäubendes flüchtiges Oel bereiten; das Kirſchlorbeerwaſſer wandte zuerſt der Engländer Baylies 1773 als Heilmittel innerlich an. Scheele und die zunächſt auf ihn folgenden Chemiker, welche über die Blauſäure arbeiteten, erkannten die Giftigkeit dieſes Körpers nicht. Die Aehnlichkeit in dem Geruche des Bittermandelwaſſers und der Blauſäure leiteten auf den Gedanken, daß der erſtere Körper Blauſäure enthalte, und Bohm in Berlin wies dieſe 1802 wirklich darin nach, was Gehlen und Schrader beſtätigten. Gehlen äußerte 1803, jene Waſſer möchten ihre Wirkſamkeit dem Gehalt an Blauſäure verdanken, und Schrader rechtfertigte in demſelben Jahre dieſe Vermuthung, indem er fand, daß Vögel durch flüſſige oder dampfförmige Blauſäure ſchnell getödtet werden. Umfaſſendere Verſuche ſtellten dann Ittner und nach ihm viele Andere an.

Entdeckung der weſelblauſäure.

Er fand, daß ſich hierbei ein Körper bildet, aus welchem durch oxydirende Mittel wieder Blauſäure entſteht, und da er ihn auch durch Desoxygenation derſelben erhalten zu haben glaubte, ſo nannte er ihn 1809 prussous acid [blauige Säure oder desoxygenirte Blauſäure]. 1814 beſtimmte er ihre qualitative Zuſammenſetzung richtig, aber er vermochte nicht, die quantitative richtig auszumitteln, ebenſo wenig wie Grotthuß, welcher dieſe Säure [er nannte ſie Anthrazothionſäure, von ἄνθραξ, Kohle, Azot und θεῖον, Schwefel] 1818 unterſuchte; dies geſchah erſt durch Berzelius 1820.)

Entdeckung des Cyans.

Unmittelbar auf Porret's Unterſuchungen folgten die von Gay-Luſſac, welche über die Zuſammenſetzung der Blauſäure und der bis dahin als blauſaure Salze angeſehenen Verbindungen das hellſte Licht verbreiteten, und für die organiſche Chemie noch dadurch beſonders wichtig wurden, daß ſie zuerſt die Exiſtenz eines zuſammengeſetzten Körpers außer Zweifel ſetzten, welcher ſich doch ganz wie ein chemiſch einfacher verhält. — Schon 1811 hatte Gay-Luſſac die reine Blauſäure im tropfbar-flüſſigen Zuſtande dargeſtellt, und ihre phyſikaliſchen Eigenſchaften genau unterſucht, ohne aber damals etwas über ihre Zuſammenſetzung zu äußern. 1815 publicirte er ſeine Analyſe der Blauſäure, welche die Abweſenheit des Sauerſtoffs in der Miſchung dieſes Körpers darthat. Er verglich dieſe Säure mit dem Schwefelwaſſerſtoff, und behauptete, ſie ſei die Waſſerſtoffverbindung eines zuſammengeſetzten Radicals, welches er Cyanogène (von κύανος, blau, und γεννάω, erzeugen) nannte; die bisher als waſſerfreie blauſaure Salze betrachteten Körper ſeien Verbindungen jenes Radicals mit Metallen. Er lehrte das Cyan im iſolirten Zuſtande darſtellen, und zeigte, daß der von Berthollet bei Einwirkung des Chlors auf Blauſäure wahrgenommene und als oxygenirte Blauſäure bezeichnete Körper Chlorcyan ſei.

Fernere Unterſuchung des Cyans und ſeiner Verbindungen.

Die ſpäteren Entdeckungen über die Cyanverbindungen können hier nur kurze Erwähnung finden, und nur die wichtigſten ſind hier zu berühren. — Berzelius zeigte 1819, daß ſich alle eiſenhaltigen blauſauren Salze als Doppelcyanüre betrachten laſſen. — Das Jodcyan entdeckte Wöhler 1821. — Vauquelin hatte ſchon 1818 vermuthet, daß bei der Einwirkung des Cyans auf wäſſerige Alkalien ſich eine Verbindung von Cyan mit Sauerſtoff bilde; Wöhler wies 1822 die Exiſtenz einer ſolchen C. anſäure nach, und beſtimmte ihre Zuſammenſetzung. — Das rothe Cyaneiſenkalium (Ferridcyankalium) und die aus demſelben ſich ableitenden Verbindungen entdeckte L. Gmelin 1822. — Faraday condenſirte das Cyan 1823. —

ıy-Luſſac vertheidigte 1823 die Anſicht, in den ſchon länger bekannten nhaltigen Cyanſalzen (den Ferrocyanverbindungen) ſei eine eigenthümliche nhaltige Säure enthalten, die er als die Waſſerſtoffſäure eines zuſammen-ıten Radicals, des Cyanoferre, betrachtete. — Von den Verbindun-ı des Cyans mit Schwefelwaſſerſtoff wurde die mit dem kleineren Gehalt Schwefelwaſſerſtoff durch Gay-Luſſac 1815, die mit dem größeren :h Wöhler 1824 entdeckt. — Die Verbindung von Schwefelcyan-ſſerſtoff und Schwefelwaſſerſtoff entdeckte Zeiſe 1824. — Das Schwefel-ın iſolirte Liebig 1829, und unterſuchte die Zerſetzungsproducte deſſelben, ı Schwefelcyanammoniums u. a. 1834.

Weitere Unter-ſuchung des Cy und ſeiner V bindungen.

Bereits 1800 hatte Edward Howard das detonirende Queckſilber-ıparat entdeckt, welches man durch Behandlung des Queckſilbers mittelſt ılpeterſäure und Weingeiſt erhält, und bald darauf derſelbe und 1802 rugnatelli das auf ähnliche Weiſe bereitete Knallſilber. Howard ıubte, das ſo erhaltene Knallqueckſilber enthalte Salpeteräther und oxal-ıres Queckſilberoxyd mit einem Ueberſchuß an Sauerſtoff, Brugnatelli ıt das Knallſilber für oxalſaures Silber. Von dem Knallſilber behauptete escotils 1807, es enthalte Ammoniak und einen vegetabiliſchen Stoff ſeiner Miſchung. Später betrachtete man beide Körper als Doppelſalze n Oxalſäure, Ammoniak und Metalloxyd. Liebig, welcher dieſe Prä-rate ſeit 1822 unterſuchte, erkannte ſie als Salze einer beſonderen Säure, ı er als Knallſäure bezeichnete, und deren Zuſammenſetzung er 1823 aus-mitteln ſuchte; genauer geſchah dies 1824 in einer von ihm und Gay-ıſſac gemeinſchaftlich ausgeführten Unterſuchung, wo dieſe Chemiker für ı Knallſäure genau dieſelbe Zuſammenſetzung fanden, wie ſie Wöhler 322 für die Cyanſäure ermittelt hatte. Da zu jener Zeit die Exiſtenz iſo-rer Körper noch nicht erkannt war, ſo glaubte man nicht annehmen zu nnen, daß zwei Säuren von ſo verſchiedenen Eigenſchaften gleich zuſam-engeſetzt ſeien; Liebig vermuthete 1825, die Cyanſäure möge weniger auerſtoff enthalten, was Wöhler indeß in demſelben Jahre widerlegte, nd Liebig ſelbſt beſtätigte 1826, daß das knallſaure und das cyanſaure ilberoxyd gleich zuſammengeſetzt ſind. — Serullas *) entdeckte 1827

*) George Simon Serullas war 1774 zu Poncin, einem kleinen Dorfe im Departement de l'Ain, nahe bei Nantua, geboren. 1793 trat er als Apotheker in die franzöſiſche Armee ein, und blieb in dieſer Stellung bis

Weitere Unterſuchung des Cyans und ſeiner Verbindungen.

das feſte Chlorcyan; ſeine Zuſammenſetzung ermittelte er 1828, und zeigte, daß es durch Erhitzen mit Waſſer eine Verbindung des Cyans mit Sauerſtoff bildet; er hielt dieſe für reicher an Sauerſtoff, als die Cyanſäure. Wöhler zeigte 1829, daß die von Serullas entdeckte Säure auch erhalten wird bei der Deſtillation der Harnſäure *) und bei dem Erhitzen von Harnſtoff **). Auf Serullas' Angabe hin wurde die von ihm entdeckte

---

1814, wo er Profeſſor an dem Hôpital militaire d'instruction zu Metz wurde. 1829 wurde er, an Vauquelin's Stelle, zum Mitglied der Pariſer Akademie ernannt. Er ſtarb 1832.

Harnſäure.

*) Die Harnſteine wurden zuerſt von Paracelſus unter dem chemiſchen Geſichtspunkte betrachtet, welcher ihre Entſtehung dem Niederfallen des Weinſteins verglich (vergl. Theil I, Seite 101). Van Helmont begnügte ſich nicht damit, eine Theorie über ihre Bildung aufzuſtellen (er glaubte, dieſe ſei analog der des Niederſchlages, welchen eine Löſung von kohlenſaurem Ammoniak mit rectificirtem Weingeiſt hervorbringt; vergl. Theil I, Seite 126), ſondern unterwarf ſie auch einer chemiſchen Unterſuchung; wie er in ſeinem Tractat de lithiasi (1644) berichtet, erhielt er daraus durch trockne Deſtillation flüchtiges Alkali, eine gelbe kryſtalliniſche Maſſe, welche ſich im Halſe der Retorte anſetzte, etwas brenzliches Oel und Kohle. Aehnliche Erfahrungen machten andere Chemiker, von denen einige die Entſtehung von Oel leugneten. Die Unterſuchungen auf naſſem Wege, welche frühere Chemiker anſtellten, boten nichts beſonders Belehrendes, bis Scheele 1776 Harnſteine unterſuchte, welche in Aetzkali löslich waren, und daraus durch Säuren wieder niedergeſchlagen wurden; er bemerkte auch, daß ſie ſich in Salpeterſäure unter Entwicklung von Salpetergas und Kohlenſäure löſten, und daß dieſe Löſung bei dem Abdampfen einen rothen Rückſtand ließ. Scheele erklärte dieſe Steine an einer Stelle für ein öliges Salz, worin die Säure eine Ueberhand habe, an einer anderen geradezu für eine neue feſte Säure. Gleichzeitig hatte auch Bergman einen Harnſtein unterſucht, und ebenfalls die rothe Farbe bemerkt, welche durch die Behandlung mit Salpeterſäure entſteht. — Die Harnſäure wurde zuerſt als Blaſenſteinſäure (acide lithique) bezeichnet; die jetzt gebräuchlichen Benennungen veranlaßte Pearſon 1797, indem er dafür die Benennung uric oxide vorſchlug, wofür Fourcroy 1799 acide urique brauchte. — Scheele bemerkte ſchon, daß die Harnſäure bei der trocknen Deſtillation einen ſauren Sublimat giebt, welchen er mit Benzoeſäure verglich; Pearſon verglich denſelben (1797) mit Benzoeſäure; Fourcroy hielt ihn dann für identiſch mit der Harnſäure; W. Henry ſpäter für eine eigenthümliche Säure, was Laſſaigne und Chevallier 1820 beſtätigten (ſie gaben dafür den Namen acide pyro-urique), aber nicht die Zuſammenſetzung richtig zu ermitteln.

Harnſtoff.

**) H. M. Rouelle fand in einer Unterſuchung des Harns, welche er in dem Journal de Médecine 1773 publicirte, daß der Harn nach dem Abdampfen und nach dem Auskryſtalliſiren der unorganiſchen Salze eine extractartige

Säure als Cyanſäure, die von Wöhler unterſuchte als cyanige Säure bezeichnet. Liebig und Wöhler fanden 1830, daß beide dieſelbe Zuſammenſetzung haben, und ſie ermittelten genauer die Beziehungen zwiſchen diesen Körpern; was früher als Cyanſäure bezeichnet worden war, erhielt jetzt dieſen Namen wieder, und die zuerſt von Serullas aufgefundene Säure wurde nun als Cyanurſäure bezeichnet.

Subſtanz hinterlaſſe, von welcher ein Theil auch in Weingeiſt löslich ſei, der andere nicht. Er nannte den erſteren matière savoneuse, den letzteren matière extractive. Von der erſteren gab er an, ſie nicht ganz frei von Salzſäure erhalten zu haben; ſie ſei kryſtalliſirbar, zerfließlich und liefere bei der Deſtillation flüchtiges Alkali, etwas Oel und Salmiak. Scheele berichtete in ſeiner Abhandlung über die Aepfelſäure (1785), in der ſeifenartigen Materie des Harns ſei Benzoëſäure und flüchtiges Alkali enthalten, und er ſcheint geglaubt zu haben, der bei der Erhitzung jener Materie ſublimirende Körper ſei Benzoëſäure. — Genauer bekannt wurde der Harnſtoff durch Fourcroy und Vauquelin (1799); ſie bezeichneten ihn als urée (Harnſtoff). Seine künſtliche Darſtellung entdeckte Wöhler 1828.

Fett, Oel und daraus erhaltene Verbindungen.

Aelteste Kenntniße über die Fette.

Ueber die früheſten Wahrnehmungen des Fettes der Thiere und über ſeine Benutzung läßt ſich nichts angeben; in ſehr alter Zeit wußte man auch ſchon aus den Vegetabilien die fetten Oele zu ziehen. In den älteſten Schriften des alten Teſtaments wird des Oeles erwähnt. Die Angaben von Dioskorides und Plinius beweiſen, daß den Griechen und Römern in dem 1. Jahrhundert nach Chr. außer dem Olivenöl noch mehrere andere fette Oele bekannt waren, das Ricinusöl, das Mandelöl, das Nußöl u. a. Zur Darſtellung der Oele im Allgemeinen bediente man ſich damals zweier Methoden: des Auspreſſens, und des Kochens mit Waſſer, wo ſich Oel oben abſchied. — Der Butter erwähnen auf eine unzweifelhafte Weiſe zuerſt Herodot und Hippokrates im 5. Jahrhundert vor Chr.; beide berichten, bei den Scythen werde die Pferdemilch ſtark geſchüttelt oder in Bewegung geſetzt, und was ſich oben abſcheide, abgeſondert; der letztere braucht für dieſe Subſtanz bereits die Benennung βούτυρον (Butter). Dioskorides giebt an, preiswürdige Butter werde aus der fetteſten Milch, z. B. aus der Schafmilch, bereitet, auch aus der Ziegenmilch, indem die Milch in einem Gefäße bewegt werde, bis ſich das Fett ſondere; die Butter könne man ſtatt des Oeles zur Zubereitung von Gemüſen brauchen. Auch daß die Butter, wie anderes Fett, brennbar iſt, war damals erkannt. Dioskorides ſpricht von dem Ruß der Butter, der erhalten werde durch Verbrennen derſelben in einer Lampe, als von einem Arzneimittel.

Verſeifung.

Die Operation, welche das meiſte Licht auf die chemiſche Natur aller dieſer Fette geworfen hat, iſt die Verſeifung, und dieſe war auch ſchon in alten Zeiten bekannt. Die Stellen der Ueberſetzungen der Schriften des

alten Teſtaments, welche das Wort Seife enthalten, beweiſen zwar Nichts für eine ſo frühe Kenntniß derſelben, denn nach der beſtimmten Ausſage Sprachkundiger bedeutet das, was die Ueberſetzer durch Seife wiedergeben, eigentlich alkaliſche Lauge oder den ſeifenartigen Saft einer Pflanze. Selbſt Dioskorides, im 1. Jahrhundert nach Chr., ſcheint die Seife noch nicht gekannt zu haben. Doch ſpricht er von einem Präparate, deſſen hier zu erwähnen iſt; wo er von der Rebenaſche handelt, ſagt er, ſie ſei in Verbindung (eigentlich verſchmiert) mit Fett oder Oel gut zum äußerlichen Gebrauche für mehrere Gebrechen. Auch war er wohl damit bekannt, daß ſich Natron mit Oel verbinden läßt (vergl. Seite 26). Plinius kannte die Seife; unter mehreren erweichenden oder zertheilenden äußerlichen Heilmitteln nennt er auch sevum caprinum cum calce: er fährt weiter fort: prodest et sapo: Galliarum hoc inventum rutilandis capillis. Fit ex sebo et cinere. Optimus fagino et caprino: duobus modis, spissus ac liquidus; uterque apud Germanos majore in usu viris quam feminis. Seife aus Buchenaſche und Ziegenfett war alſo damals bekannt, ſcheint aber hauptſächlich als haarverſchönerndes Mittel angewandt worden zu ſein. Die Unterſcheidung von harter und weicher Seife deutet darauf hin, daß Natron- und Kaliſeife damals ſchon bereitet wurden. — In der Schrift de simplicibus medicaminibus, welche man dem Galen (im 2. Jahrhundert nach Chr.) beilegt, wird angegeben, Seife mache man aus Rinder-, Ziegen- oder Hammelfett und Aſchenlauge mit Kalk; die beſte ſei die deutſche, denn ſie ſei am reinſten und gewiſſermaßen am fetteſten; dann folge die galliſche; jede Seife wirke (als Heilmittel) erweichend, und könne auch allen Schmutz von dem Körper und von Kleidern hinwegbringen. — Daß die deutſche Seife hier als fettere (weichere) von der galliſchen unterſchieden wurde, hatte wohl darin ſeinen Grund, daß die erſtere mit Alkali aus der Aſche von Binnenlandpflanzen (Kali), die letztere mit Alkali von Seepflanzen-Aſche (Natron) bereitet wurde.

Den Alten war auch bekannt, daß die Fette mit dem Bleioxyd Pflaſter bilden. Dioskorides giebt an, Bleioxyd (μολύβδαινα) werde mit Oel gekocht leberfarbig, und man miſche es zu fetten Pflaſtern. Vollſtändiger berichtet Plinius: Molybdaena cocta cum oleo, jecinoris colorem trahit. — — Usus in liparas, ad lenienda refrigerandaque hulcera emplastrisque, quae non alligantur. — — Compositio ejus est [illegible] tribus, et cerae libra una, olei tribus heminis. — Uebrigens ſollen ſich

Pflaſterbildung.

früher die Aegypter bleiweißhaltige Pflaſter gekannt haben; berühmt war auch im Alterthume ein bleiweißhaltiges Pflaſter, deſſen Erfinder der letzte pergameniſche König Attalus (ſtarb 133 vor Chr.) geweſen ſein ſoll; die Entdeckung des Diachylonpflaſters (aus Bleiglätte und Oel) wird auch einem zu Rom gegen die Mitte des 1. Jahrhunderts nach Chr. lebenden Arzte Menekrates zugeſchrieben.

Frühere Anſichten über die Conſtitution der Seife und des Fettes.

Die Anſicht, welche lange über die Seifenbildung herrſchte, war die, es vereinige ſich dabei das ganze Fett mit dem Alkali. Ueber die Conſtitution des erſteren waren die Meinungen getheilt; einige Chemiker ſchloſſen daraus, daß das Fett in längerer Berührung mit Metallen dieſe angreife, auf einen Säuregehalt deſſelben; auch daraus, daß ſich das Fett mit Alkali verbinde, zog man denſelben Schluß. Dies behauptete z. B. Tachenius in ſeinem Hippocrates chymicus (1666), aber es wurde auch widerſprochen. Stahl in ſeinem Specimen Becherianum (1702) meinte z. B., Diejenigen haben Unrecht, welche behaupten, Oel enthalte eine Säure, weil es Kupfer angreife; mit demſelben Rechte könne man ſagen, Oel enthalte ein Alkali, denn auch dieſes greife Kupfer an. Stahl ſcheint mehr zu der Anſicht hinzuneigen, welche Becher in ſeiner Physica subterranea (1669) aufgeſtellt hatte, Oel beſtehe aus Luft, Waſſer und Erde, was man durch die Erſcheinungen bei der Deſtillation beweiſen könne. Viele Chemiker des 17. und 18. Jahrhunderts ſprechen noch von der Säure im Fette; zum Theil verſtehen ſie darunter die hypothetiſche elementare Säure, zum Theil ſtützen ſie ſich dabei darauf, daß man bei der Deſtillation des Fettes eine Säure erhalte. — Daß ſich Fett nicht allein mit Alkalien, ſondern auch mit Erden und metalliſchen Subſtanzen verbinden könne, ſuchte Berthollet in den Memoiren der Pariſer Akademie für 1780 zu zeigen; durch Vermiſchung von gewöhnlicher Seife mit Auflöſungen von Erd- oder Metallſalzen ſtellte er viele ſolcher Verbindungen dar.

Wahrnehmungen, daß das aus Seife abgeſchiedene Fett andere Eigenſchaften hat, als das unverſeifte.

Wenig wurde eine Erſcheinung beachtet, und dann falſch erklärt, welche ſchon in der erſten Hälfte des vorigen Jahrhunderts beobachtet werden war, daß nämlich das aus einer Seife durch Säure abgeſchiedene Fett andere Eigenſchaften zeigt, als dasjenige, welches zu der Bereitung der Seife angewandt worden war. Cl. J. Geoffroy berichtete ſchon in den Memoiren der Pariſer Akademie für 1741, daß, wenn man Seife durch Säure zerlegt

das ausgeschiedene fette Oel viel löslicher in Weingeist sei, als es sich vorher erwiesen habe. Die fetten Oele bestehen nach ihm aus einem eigentlich öligen und aus einem gummiartigen Bestandtheile; dieser verursache ihre Unauflöslichkeit in Weingeist, jener die in Wasser. Baumöl oder ein anderes fettes Oel werde in Weingeist auflöslicher, wenn man es über Kalk destillire, welcher den gummiartigen Bestandtheil an sich ziehe. — Aehnlicher Ansicht war Macquer, welcher in den Memoiren derselben Akademie für 1745 eine Abhandlung über die Ursache der verschiedenen Auflöslichkeit der Oele in Weingeist veröffentlichte. Er glaubte, der Bestandtheil, welcher ein Oel in Weingeist auflöslich mache, sei die Säure, und je mehr freie Säure ein Oel enthalte, um so löslicher in Weingeist sei es. Die Säure im Oel könne durch Destilliren zum Theil frei gemacht werden (und deshalb seien destillirte Fette löslicher in Weingeist), oder durch Kochen mit Alkali und nachherigen Zusatz einer anderen Säure (nur der Säuregehalt der Fette mache sie mit Alkalien verbindbar), oder durch Einwirkung einer Mineralsäure (wie denn Baumöl durch Schwefelsäure oder rauchende Salpetersäure in einen löslicheren Körper verwandelt werde). Später indeß wurden diese Wahrnehmungen weniger verfolgt; Macquer selbst meinte 1778 in seinem Dictionnaire de chymie (wo er als Bestandtheile der Oele Phlogiston, Säure, Wasser und Erde angiebt, und den größeren Säuregehalt der festen Fette als die Ursache ihrer festen Consistenz betrachtet), Oel erleide durch die Verbindung mit den Alkalien wenige oder gar keine Veränderung, denn durch jede Säure könne man es wieder aus der Seife scheiden, und dann habe es beinahe ganz dieselben Eigenschaften, wie vor seinem Eintreten in die Verbindung.

Wahrnehmung daß das aus abgeschiedene andere Eigen ten hat, als unverseift

So blieben die näheren Bestandtheile des Fettes unerforscht; auf die entfernteren schloß man aus den Zersetzungsproducten bei der trocknen Destillation oder bei der Verbrennung. So wollte Crell 1778 quantitativ bestimmen, aus wieviel Säure, Oel und Kohle oder Erde verschiedene Fettarten zusammengesetzt seien; so behauptete Scheele in seiner „Abhandlung von Luft und Feuer“ (1777), die Oele seien aus Phlogiston, Kohlensäure und Wasser (d. i. dem Grundstoff der Brennbarkeit und den Verbrennungsproducten) zusammengesetzt. — Daß Lavoisier das Olivenöl für einen Kohlenwasserstoff hielt, wurde schon Seite 254 mitgetheilt.

In dem Anfange dieses Jahrhunderts unterschied man die verschiedenen Arten von Fett nicht als verschiedene Verbindungen weniger näherer Bestand-

Unterscheidung verschiedenen arten.

Unterſcheidung der verſchiedenen Fettarten.

theile, ſondern als einfachere organiſche Verbindungen, die unter einander ebenſo verſchieden ſeien, wie es etwa die verſchiedenen Arten von Zucker ſind. Als Unterſcheidungsgründe dienten die Herkunft und die Conſiſtenz; man unterſchied fette Oele, und zwar ſchmierig bleibende und trocknende, Pflanzenbutter, Wachs, Thran, Schmalz, Thierbutter, Talg. Auf eine eigenthümliche fette Materie in den Gallenſteinen machte Gren 1788 aufmerkſam; Fourcroy ſtellte ſpäter dieſe Subſtanz, den Wallrath und das in den Fettleichen gebildete Fett*) zu einer beſonderen Klaſſe zuſammen, welche er Adipocire (Fettwachs; adeps, Fett, cera, Wachs) nannte (Chevreul zeigte nachher die Verſchiedenheit dieſer drei Körper, und benannte das Gallenfett als Choleſterin). Bucholz unterſchied den Amberſtoff (Amberfett, Ambreïn) 1809 als eigenthümlich. John verſuchte, die näheren Beſtandtheile eines hierher gehörigen Körpers zu ermitteln, indem er 1812 das Wachs mittelſt Weingeiſt in Cerin und Myricin zerlegte. — Es wurde ſtets noch angenommen, das verſeifbare Fett verbinde ſich unverändert mit den Alkalien zu Seifen, und mit Bleioxyd zu Bleipflaſter; doch neigten einige Chemiker in dem Anfange dieſes Jahrhunderts zu der Anſicht hin, bei dem Kochen des Fettes mit Bleioxyd nehme das erſtere Sauerſtoff aus dem letzteren oder aus der Atmoſphäre auf. Ohne Einfluß auf die Theorie der Verſeifung

Entdeckung des Glycerins.

blieb die von Scheele ſchon 1783 gemachte Entdeckung, daß bei der Einwirkung von Bleioxyd auf Baumöl eine eigenthümliche ſüße Subſtanz ausgeſchieden wird, welche mit Salpeterſäure behandelt Zuckerſäure (Kleeſäure) giebt. 1784 zeigte Scheele, daß dieſe Subſtanz auch in anderen Oelen, ſelbſt in dem Schweinefett und in der Butter, enthalten ſei, und daß man ſie ſyrupförmig erhalten könne; von dem Zucker ſei ſie verſchieden, da ſie nicht kryſtalliſirbar ſei, nicht gähre, ſich gegen eine Löſung von Kali in Weingeiſt anders verhalte, u. ſ. w. Scheele ſelbſt erkannte nicht, wie wichtig die Entdeckung dieſes Körpers für die Erklärung der Seifenbildung iſt; er gab an, auch aus Oel, welches er aus Seife durch Vitriolſäure abgeſchieden habe, mittelſt Bleioxyd den ſüßen Körper erhalten zu haben. Richtiger, aber auch

*) In der Sammlung von Boyle's Werken findet ſich ein an dieſen gerichteter, von Oldenburg, dem erſten Secretair der royal society, geſchriebener Brief, in welchem bereits des Adipocire's aus Leichen erwähnt wird; Howard habe ein Stück von dem Fette vorgezeigt, welches ſich in dem Grabe eines vor dreißig Jahren verſtorbenen Mannes an der Stelle des Bauches deſſelben gefunden habe.

ohne Anwendung auf die Erkenntniß der Constitution der Fette, war eine andere Beobachtung Scheele's, daß nämlich solches Fett, welches aus Bleipflaster durch Vitriolsäure abgeschieden ist, mit dem Bleioxyd sogleich, noch ehe die Mischung zum Kochen kommt, eine Verbindung eingeht; Scheele hebt hier auch hervor, daß er hierbei nur sehr wenig von der süßen Substanz erhalten habe. — Ebenso blieben die Wahrnehmungen Fremy's (1807) ohne Einfluß; auch dieser fand, daß die aus dem Bleipflaster durch Säuren geschiedene Materie sich durch größere Löslichkeit in Weingeist und schnellere Verbindbarkeit mit Bleioxydhydrat vom gewöhnlichen Fett unterscheide.

1811 begannen die Untersuchungen Chevreul's, welche über die Constitution der Fette und über die Seifenbildung das hellste Licht verbreiteten. Chevreul fand damals, daß bei der Einwirkung der stärkeren Salzbasen auf das Fett aus diesem besondere Säuren entstehen. 1813 zeigte er, daß die Schweinefettseife durch Alkali und zwei fette Substanzen von sauren Eigenschaften gebildet ist, durch ein festes Fett, welches er Margarine (nach dem perlmutterartigen Aussehen der Kaliverbindung; μάργαρος, die Perlmuschel), und durch ein flüssiges, welches er vorläufig graisse fluide nannte; er beobachtete noch, daß bei der Verseifung außer diesen zwei Substanzen Glycerin gebildet werde. 1814 fand er, daß die Verseifung ohne Mitwirkung des Sauerstoffs, ohne die Erzeugung von Kohlensäure oder Essigsäure vor sich geht, und daß Margarine, flüssiges Fett und Glycerin die wesentlichen Verseifungsproducte sind. Er wollte wissen, ob diese Körper schon fertig gebildet in dem unverseiften Fett enthalten sind, und versuchte deshalb, das letztere mittelst Alkohol zu analysiren. Es gelang ihm, es (das Schweinefett) auf diese Weise in zwei fette Substanzen zu zerlegen, die hauptsächlich dem Schmelzpunkt nach verschieden waren; er zeigte, daß die so erhaltenen fetten Substanzen nicht die Eigenschaften der durch Verseifung dargestellten Fette haben, sondern daß sie den natürlich vorkommenden Fetten ähnlich seien, und daß sie sich mit denselben Erscheinungen wie diese verseifen. Damals fand er auch für das Olivenöl, daß es zwei fette Substanzen enthalte; eine, welche leichter schmelzbar sei als die Margarine aus dem Schweineschmalz, und eine, welche große Uebereinstimmung mit dem flüssigen Fette aus dem Schweineschmalz zeige. 1815 untersuchte er genauer die Verbindungsverhältnisse der Margarine und des flüssigen Fettes,

Chevreul's Untersuchung über die Fett

Chevreul's Unterſuchungen über die Fette.

und ſtellte mit beiden viele ſalzartige Verbindungen dar. 1816 war er in ſeinen Forſchungen weit genug gekommen, um die Verſeifung als auf der Verbindung von Alkali mit den ſauren Subſtanzen im Fett und als auf der Ausſcheidung von Glycerin beruhend zu erklären; jene ſaure Subſtanz bezeichnete er nun als acide margarique und acide oléique. Schon 1815 hatte er auch den Wallrath unterſucht, und darin eine eigenthümliche feſte Säure, acide cetique, zu finden geglaubt; 1816 fing er an, viele Fettarten, das Menſchen-, Rinder-, Tiger-, Hammel-, Panther-, Jaguar-, Gänſefett zu unterſuchen, und er betrachtete ihre Conſiſtenz als beruhend auf dem Verhältniß des darin enthaltenen feſten und flüſſigen Fettes *), welche beide Subſtanzen er jetzt Stearin (von στέαρ, Talg) und Elain (von ἔλαιον, Oel) nannte; gleicher Ableitung ſich bedienend, führte er für das Fett im Wallrath die Bezeichnung Cetin und andere Benennungen ein. 1818 zeigte er, daß die im Wallrath enthaltene, von ihm zuerſt als eigenthümlich betrachtete, feſte fette Säure mit der Margarinſäure übereinſtimme. Er beſchrieb auch damals das Aethal, welchen Namen (aus den Anfangsbuchſtaben von Aether und Alkohol gebildet) er dieſer Subſtanz nach Unterſuchung ihrer quantitativen Zuſammenſetzung beilegte, weil ſie ſich, ähnlich wie Aether und Alkohol, als aus ölbildendem Gas und Waſſer zuſammengeſetzt betrachten laſſe. Eine flüchtige fette Säure, die Delphinſäure, entdeckte er 1817 in dem Delphinthran; 1818 unterſuchte er die Butter, und fand auch hier flüchtige Säuren; 1823 unterſchied er von der Butterſäure genauer die begleitenden Säuren, Capron- und Caprinſäure, und entdeckte er die Hircinſäure. 1820 unterſchied er die weniger ſchmelzbare Säure aus dem Fett, welche er bisher allgemein als Margarin oder Margarinſäure bezeichnet hatte, in zwei durch ihren Schmelzpunkt verſchiedene Säuren, acide margarique und acide margareux, welche letztere er ſpäter acide stéarique nannte. 1821 begann er die Elementarconſtitution der von ihm entdeckten Körper zu unterſuchen; damals widerlegte er auch die Anſicht, daß bei der Behandlung von Fibrin und anderen anſcheinend fettfreien thieriſchen Subſtanzen mit Alkohol zum Vorſchein kommende Fett ſei als ein Product anzuſehen; 1823 widerlegte er auch, daß aus Muskelfleiſch durch Salpeterſäure Fett gebildet werde. — Die Reſultate ſeiner Unterſuchungen faßte

*) Gleichzeitig ſtellte Braconnot dieſe Betrachtung auf für die vegetabiliſchen Fette, deren leichter ſchmelzbarer Beſtandtheil durch dieſen als huile oder der feſtere als suif absolu bezeichnet wurde.

Chevreul zuſammen in ſeinen Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale (1823).

Daß ſich die mediciniſche Seife in dem dreifachen Gewichte Weingeiſt löſe, und die Auflöſung bei niedriger Temperatur zu einer durchſcheinenden Maſſe geſtehe, zeigte Cl. J. Geoffroy in den Pariſer Memoiren für 1741. — Bergman führte den Gebrauch des Seifenſpiritus zur Unterſuchung von Mineralwaſſer ein.

Ueber einige Eigenſchaften der Seife und des Oels

Daß die Oele Harz auflöſen, wußten die Alten; Plinius ſpricht von der Bereitung von Heilmitteln durch Auflöſen von Harz in Oel, und ſagt außerdem ganz beſtimmt: Resina omnis dissolvitur oleo. — Die Auflöslichkeit des Schwefels in Oelen ſoll ſchon den Arabern bekannt geweſen ſein; beſtimmt erwähnt Baſilius Valentinus der Auflöſung des Schwefels in Baumöl, Wachholderöl und Leinöl, und bezeichnete dieſe Löſung bereits als Schwefelbalſam.

Ueber die, erſt in neuerer Zeit ausführlicher unterſuchte, Einwirkung der ſalpetrigen Säure auf fette Oele liegen ſchon aus früheren Jahrhunderten Wahrnehmungen vor, welche ſpäter faſt ganz wieder vergeſſen wurden. Boyle erwähnt ſchon in ſeiner History of Fluidity and Firmness, welche in ſeinen Physiological Essays (1661) enthalten iſt, der verdickenden Kraft, welche rauchende Salpeterſäure auf Baum- und Mandelöl ausübt. St. F. Geoffroy veröffentlichte in den Memoiren der Pariſer Akademie für 1719 eine Abhandlung über ein Mittel, die ſchädlichen Dämpfe aufzufangen, welche ſich bei der Auflöſung von Metallen entwickeln; das Mittel beſtand darin, die Miſchung von Metall und Säure mit einer Schicht Oel zu überdecken, und Geoffroy hob hervor, daß, wenn man Baumöl anwende und das Metall in Salpeterſäure löſe, das Oel feſt wie Talg werde; bei der Auflöſung mittelſt anderer Säuren zeige ſich dieſe Erſcheinung nicht, ebenſowenig bei der Anwendung deſtillirter (ätheriſcher) Oele an der Stelle von fettem ausgepreßtem Oel, dergleichen das Baumöl ſei; das feſte Fett, welches ſich auf dieſe Weiſe aus dem Oel bilde, ſei ſehr ſauer, allein man könne ihm durch Waſchen mit Waſſer die Säure entziehen, ohne daß ſich die Conſiſtenz ändere. G. F. Rouelle bemerkte bei ſeinen Unterſuchungen über die Entzündung der Oele durch Säuren (1747), daß Baumöl mit rauchender Salpeterſäure behandelt eine weiße Farbe annehme und conſi-

Einwirkung der ſalpetrigen Säure auf fettes Oel

[illegible]

[illegible] zahlreichen Dele überhaupt [illegible] besondere [illegible] mit [illegible] Allalien, und diese Verbindungen wurden damals savonnes [illegible] zum Unterschied von den eigentlichen, mittelst fetter Dele dargestellten. [illegible]

partibus impleto. Liquor albus cum aqua exit, separa, liquorem denuo destilla in recta cucurbita per spongiam, et spiritum excipies. Sicut loco spiritus vini usurpatur saepe aqua ardens quater destillata, ita et hic aqua vel oleum terebinthi. Selten wurde auch damals dieſe brennbare Flüſſigkeit als Oel bezeichnet (doch kommt dieſe Benennung ſchon bei Arnold Villanovanus im 13. Jahrhundert vor, deſſen oleum mirabile größtentheils aus Terpenthinöl beſtand, und bei Johann von St. Amando, einem Arzt und Canonicus zu Tournay in Flandern, gegen das Ende des 15. Jahrhunderts, welcher Letztere in ſeiner Expositio supra Nicolai antidotarium ſagt: Oleum de terebinthina fit similiter per sublimationem, et est clarum ut aqua fontis, et ardet ut ignis graecus), ſondern meiſtens als spiritus; spiritus terebinthinae heißt das Terpenthinöl gewöhnlich bei Libavius, esprit de therebentine bei N. Lemery um 1700, welcher indeß hervorhebt, dieſer Geiſt ſei eigentlich une huile aetherée. Terpenthin

Andere ätheriſche Oele aus Pflanzen wurden ſeit dem 13. Jahrhundert bekannt. Raymund Lull ſpricht in ſeinen Experimentis von der Deſtillation vieler Pflanzen mit Waſſer, und giebt an, es gehe hier bei ſtärkerem Erhitzen ein Oel über; das bei der Deſtillation von Rosmarin übergehende ſolle man aufbewahren. Ausführlicher noch handelt von der Bereitung des Rosmarinöls Arnoldus Villanovanus in ſeinem Tractat de vinis. Sehr viele ätheriſche Oele wurden von Paracelſus' Anhängern bereitet, welche ſich überhaupt beſtrebten, aus den Pflanzen den eigenthümlich wirkſamen Beſtandtheil, die Quinteſſenz, darzuſtellen. Die Verfahrungsweiſe, aus Gewächſen flüchtige Oele zu erhalten, dehnte man bald auch auf thieriſche Subſtanzen aus; das flüchtige Thieröl war ſchon im 16. Jahrhundert bekannt. Libavius ſagt in ſeiner Alchymia (1595): Affinis est praxi oleorum ex aromatibus, processus olei comparandi ex ossibus. Ossa enim pulverata irrigantur aqua modica, vel etiam coquuntur, postea destillantur igni luculento per retortam. Oleum foetidum rectificatur affusa aqua calente, et destillatione in cineribus aliquoties repetita. Sic fit oleum ex rasura cranii hominis suspendiosi. Auch ſpricht er von dem Hirſchhornöl, und beruft ſich dabei auf C. Geßner's Thesaurus Euonymi de remediis secretis (1552). Das flüchtige Thieröl kannte Turquet de Mayerne im Anfange des 17. Jahrhunderts, und lehrte es in ſeiner Pharmacopoea durch wiederholte Deſtillation reinigen; van Helmont wandte es gleichfalls arzneilich an; Glauber rieth in ſeinen Furnis Darſtellung des flüchtigen Thieröles

Darſtellung des Terpenthinöls.

fettem Oel erhielten ſie das flüchtige Oel aus mehreren Gewächſen, indem ſie dieſe mit Olivenöl behandelten. Ein flüchtiges Oel, das Terpenthinöl, erhielten ſie mittelſt eines unvollkommnen Deſtillationsapparats. Dioskorides ſagt: *Γίνεται δὲ καὶ πισσέλαιον ἐκ τῆς πίσσης, χωριζομένου τοῦ ὑδατώδους αὐτῆς· ἐφίσταται δὲ τοῦτο καθάπερ ὀφὸς γάλακτι καὶ ἐκλαμβάνεται δὲ ἐν τῇ ἑψήσει τῆς πίσσης, ὑπεραιωρουμένου ἐρίου καθαροῦ, ὅπερ ὅταν ἐκ τοῦ ἀναφερομένου ἀτμοῦ γένηται διάβροχον, ἐκθλίβεται εἰς ἀγγεῖον· καὶ τοῦτο γίνεται ἐφ' ὅσον ἂν χρόνον ἡ πίσσα ἕψηται.* (Auch entſteht das Harzöl aus dem Harze, indem das Waſſerartige deſſelben [des Harzes] abgeſondert wird; dieſes ſchwimmt oben auf wie die Molke der Milch, und wird abgeſondert während des Kochens des Harzes, indem reine Wolle darüber aufgehängt wird, welche, wenn ſie von dem aufſteigenden Dunſte durchnäßt iſt, in ein Gefäß ausgedrückt wird; und dies geſchieht, ſo lange das Harz kocht.) Daſſelbe berichtet Plinius: E pice fit, quod pissinum appellant, quum coquitur, velleribus supra halitum ejus expansis, atque ita expressis; — — — color oleo fulvus.

Mit der Ausbildung der Deſtillation wurde auch das Terpenthinöl häufiger dargeſtellt und beſſer bekannt; in vielen älteren Schriften wird es, wie der Weingeiſt, als aqua ardens bezeichnet. So wird in dem Liber ignium ad comburendos hostes, als deſſen Verfaſſer Marcus Graecus in dem 8. Jahrhundert (vergl. Theil III, Seite 220) angeſehen wird, Folgendes gelehrt: Recipe terebinthinam, et distilla per alambicum aquam ardentem, quam impones in vino cui applicatur candela et ardebit ipsa. Noch im 16. Jahrhundert wurde das Terpenthinöl als eine dem Weingeiſt ähnliche Subſtanz betrachtet; Libavius handelt in ſeiner Alchymia (1595) darüber in einem Zuſatze zu dem Capitel von dem Weingeiſt, und ſtatt des letzteren ſcheint man damals manchmal jenes Oel angewandt zu haben: Terebinthinae affunde aquam claram, destilla in vase terreo, duabus

---

welche er in der Vorrede zu ſeiner Pyrotechnie (1658) und einer andern Schrift: Natures explication etc. (1657) bekannt machte und empfahl. Später wurden viele Vorſchriften zur Bereitung dieſer Starkey'ſchen Seife vorgeſchlagen; noch bei der Aufſtellung der antiphlogiſtiſchen Nomenclatur (1787) glaubte man, die ätheriſchen Oele überhaupt bilden beſondere Seifen mit den Alkalien, und dieſe Verbindungen wurden damals savonules genannt zum Unterſchied von den eigentlichen, mittelſt fetter Oele dargeſtellten, Seifen.

sale calido et frigido« (1685), in Thurneyſſer's Apotheke, die ihm der Kurfürſt von Brandenburg geſchenkt, habe ſich vorgefunden, »ein Gläßlein mit Oleo Anthos« (Rosmarinöl), »darinnen ein Sal angeſchoſſen«. Crüger berichtete 1686 in den Ephemeriden der deutſchen Naturforſcher, Majoranöl, welches 27 Jahre lang aufbewahrt geſtanden habe, ſei faſt gänzlich in ein flüchtiges Salz verändert geweſen. — St. F. Geoffroy, welcher in den Abhandlungen der Pariſer Akademie für 1727 Unterſuchungen über die weſentlichen Oele publicirte, ſagte darin, man halte das Salz (den kryſtalliſirten Körper), welches in den weſentlichen Oelen bei längerem Aufbewahren derſelben ſich abſetze, für eine Art Kampher, aber es ſei ein wahres flüchtiges Salz. Neumann hatte nämlich 1719 in den Philosophical Transactions angegeben, aus Thymianöl Kryſtalle erhalten zu haben, die ihm Kampher zu ſein ſchienen. Brown erklärte dagegen 1725 in derſelben Zeitſchrift, die Bildung dieſer Kryſtalle ſei in England ſchon längere Zeit bekannt, und hier werden ſie als sal volatile thymi benannt; ſie ſeien nicht Kampher. Neumann vertheidigte ſeine Anſicht in den Philosophical Transactions für 1734, und blieb auch ſpäter dabei (z. B. in ſeiner Chemia medica dogmatico-experimentalis), das aus ätheriſchen Oelen anſchießende Stearopten als Kampher zu bezeichnen. Stearopten ätherischen

Den ſogenannten künſtlichen Kampher entdeckte Kindt, damals zu Eutin, 1803, indem er Chlorwaſſerſtoff auf Terpenthinöl einwirken ließ. — Daß Steinöl mit Salpeterſäure behandelt eine Maſſe bilde, welche nach Biſam rieche, berichtete Cl. J. Geoffroy in ſeiner Abhandlung über die Entzündung der ätheriſchen Oele durch Säuren (in den Memoiren der Pariſer Akademie für 1726). Marggraf gab in den Schriften der Berliner Akademie für 1759 an, Bernſteinöl bilde mit Salpeterſäure ein ſtark nach Moſchus riechendes Harz; es wurde dieſes gewöhnlich als künſtlicher Moſchus bezeichnet. Künstlicher Ka und künstli Moschus

Wie Rouelle in ſeiner unten anzuführenden Abhandlung angiebt, ſpricht ſchon Glauber im 6. Theil ſeiner Schrift »Teutſchlands Wohlfarth« (1661) und in ſeiner »Explicatio der Worte Salomonis« (1663) von der Entzündung der Oele durch Salpeterſäure. Borrichius erwähnte dieſer Erſcheinung 1671 in den von Th. Bartholin herausgegebenen Actis medicis et philosophicis Hafniensibus. Slare beſchrieb in den Philosophical Transactions für 1694 die Entzündung mehrerer ätheriſcher Oele mittelſt rauchender Salpeterſäure, die aus gleichen Theilen Salpeter Entzündung ätherischen durch Säu

Darſtellung des thierischen Thieröles.

novis philosophicis (1648), das Hirſchhornöl durch Deſtillation mit etwas Salzſäure von dem Empyreuma zu befreien. Beſonders aber wurde dieſes Oel durch die Anpreiſungen bekannt, welche ihm Dippel in ſeiner Schrift de vitae animalis morbo et medicina suae vindicata origini disquisitione physico-medica etc. (1711) angedeihen ließ, nach welchem auch dieſes Oel gewöhnlich als oleum animale Dippelii bezeichnet wurde. Dippel ſoll es anfänglich nur aus Hirſchblut dargeſtellt haben; bald aber erkannte er, daß es aus allen thieriſchen Theilen bereitet werden könne.

Lehren über den spiritus rector.

Lange Zeit glaubte man, der eigenthümliche Geruch der vegetabiliſchen aetheriſchen Oele komme dieſen nicht an und für ſich zu, ſondern es ſei mit ihnen eine beſondere Subſtanz verbunden, welche die Urſache des Geruches ſei. Schon des Paracelſus Archidoxa enthalten die Andeutung, daß ein ſolcher beſonderer Riechſtoff exiſtire, welchen jener Scheidekünſtler primum ens der Gewächſe nannte; beſonders aber wurde die Annahme einer ſolchen beſonderen Subſtanz durch Boerhave in ſeinen Elementis chemiae (1732) ausgebildet. Dieſer nahm an, der Geruch jedes flüchtigen Oeles werde durch die Beimiſchung eines höchſt ſubtilen und kaum wägbaren Körpers hervorgebracht, welcher als spiritus rector bezeichnet wurde; die verſchiedenen ätheriſchen Oele ſeien nicht ſowohl an und für ſich verſchieden, als vielmehr wegen der verſchiedenen Eigenſchaften des beigemiſchten spiritus rector. Die Exiſtenz einer ſolchen Subſtanz wurde lange anerkannt; Macquer meinte (1778), dieſelbe ſei vielleicht im iſolirten Zuſtande ein wahres Gas. Bei der Aufſtellung der antiphlogiſtiſchen Nomenclatur (1787) wurde ihr die Bezeichnung arôme beigelegt, und Fourcroy widmete in ſeinen Elemens d'histoire naturelle et de chimie (1794) ihrer Betrachtung noch ein eigenes Capitel, ohne an ihrem Daſein zu zweifeln. Gren hatte ſich indeß ſchon 1786 dagegen erklärt, in dem ätheriſchen Oele zwei nähere Beſtandtheile — einen, der die Maſſe darſtelle, und einen, der den Geruch verurſache — anzunehmen; daſſelbe ſuchte Fourcroy 1798 zu beweiſen, deſſen Anſicht, daß der Geruch der ätheriſchen Oele dieſen ſelbſt und nicht einer Beimiſchung zukomme, ſpäter allgemein angenommen wurde.

Krystalle aus ätherischen Oelen.

Schon im 17. Jahrhundert nahm man wahr, daß aus den ätheriſchen Oelen bei längerem Stehen ſich manchmal ein kryſtalliniſcher Körper abſcheidet. Kunkel erwähnt in ſeinem »Probierſtein de acido et urinoso,

Entzündung der ätheriſchen Oele durch Säuren.

und Vitriolöl deſtillirt worden war. Tournefort, Mitglied der Pariſer Akademie, wollte 1698 das Terpenthinöl auf dieſe Weiſe zur Entzündung bringen, konnte es aber nicht bewirken; hingegen gelang es ihm mit dem Saſſafrasöl. Kunkel behauptete in ſeinem (um 1700) geſchriebenen Laboratorium chymicum, Terpenthinöl könne durch Zugießen von Vitriolöl entzündet werden, namentlich, wenn man weiches faules Holz mit dem erſteren Oele tränke, und hierauf die Säure gieße. Homberg meldete in den Memoiren der Pariſer Akademie für 1701, daß er das Terpenthinöl mittelſt Schwefelſäure entzündet habe (er glaubte irrthümlicher Weiſe, auch Borrichius habe ſich der Schwefelſäure bedient); erſteres müſſe aber dickflüſſiges, bei der Deſtillation zuletzt übergehendes Oel ſein, wenn der Verſuch gelingen ſolle. Es gelang ihm auch die Entzündung mehrerer gewürzhafter ätheriſcher Oele durch Salpeterſäure. Mittelſt der letzteren Säure entzündete Rouvière 1706 das brenzliche Oel aus dem Guajakholze. Fr. Hoffmann beſchrieb in ſeiner Sammlung Observationum physico-chymicarum selectiorum (1722) mehrere ſchon früher (mehr als zwanzig Jahre vor der Veröffentlichung dieſer Schrift) angeſtellte Verſuche, verſchiedene ätheriſche Oele mit rauchender Salpeterſäure zu entzünden. Et. J. Geoffroy fand endlich (wie er in den Memoiren der Pariſer Akademie für 1726 mittheilte), daß die Entzündung des Terpenthinöles und anderer Oele beſonders leicht gelinge, wenn man Salpeterſäure und Schwefelſäure zuſetze. Die Verſuche über dieſen Gegenſtand wurden noch weiter fortgeſetzt durch G. F. Rouelle (in den Memoiren der Pariſer Akademie für 1747), welcher die Entzündbarkeit der ätheriſchen Oele durch Salpeterſäure allein, oder durch eine Miſchung von dieſer und Vitriolſäure, genauer beſtimmte, und zeigte, daß ſich auch ausgepreßte, namentlich trocknende Oele ſo entzünden laſſen.

Farbeſtoffe.

Die älteſten Schriften der Iſraeliten und der Griechen erwähnen ſchon Farbeſtoff frühe Kenn
ärbter Stoffe; durch beſondere Zweige der Färberei waren einzelne Städte darüber.
ühmt, wie z. B. Tyrus durch die Purpurfärberei. Von der Veränderung
Farbeſtoffe durch chemiſche Agentien ſcheinen die Alten beſonders die
atſache gekannt und genutzt zu haben, daß alkaliſche Subſtanzen dem ro=
n Farbeſtoff eine violette Schattirung giebt. So berichtet Plinius, wo
von der Purpurfärberei handelt, man ſetze dem Farbeſtoff (gefaulten) Urin
. Zu demſelben Zwecke wurde nitrum (kohlenſaures Natron) angewandt;
lutarch, in der Schrift de oraculorum defectu, ſpricht von dem Zuſatz
n Nitrum bei dem Färben mittelſt Coccus, und Plinius ſagt: ad
qua sordidum nitrum optimum est, tanquam ad inficiendas purpuras
icturasque omnes.

Auch über die Verbindungen von Farbeſtoffen mit Erden und Metall= Bereitung v
Lackfarben und
pden, die Bereitung von Lackfarben und die Anwendung von Beizen, wendung v
Beizen.
ßten die Alten Einiges. Von der Darſtellung unvollkommener Lackfarben
richt Plinius. Purpurissum e creta argentaria werde dargeſtellt, indem
an eine Erde, wohl einen ſehr reinen Thon, mit Farbebrühe behandele,
elche durch jene Erde begierig eingeſaugt werde; Indigo werde verfälſcht,
dem man Selinuſiſche Erde mit Indigo oder Siegelerde mit Waid färbe
ergl. unten bei Indigo); die Farbe, welche caeruleum genannt wurde,
rde verfälſcht durch eine Farbe, die aus Eretriſcher Erde und Veilchenſaft
macht werde (fraus, viola arida decocta in aqua, succoque per linteum
presso in cretam Eretriam). Ebenſo ſpricht Vitruvius von der Darſtel=
ng gefärbter Erde (fiunt purpurei colores infecta creta rubiae radice et
rsgino). — In Aegypten ſcheint ſchon früher die Anwendung eigentlicher

Verwirrung von Farbe u. und Anwendung von Beizen.

Beizmittel und zwar ſo verſchiedener, daß ſie mit demſelben Farbeſtoff verſchiedene Farben gaben, bekannt geweſen zu ſein; Plinius ſagt: Pingunt et vestes in Aegypto inter pauca mirabili genere, candida vela postquam attrivere illinentes non coloribus, sed colorem sorbentibus medicamentis. Hoc quum fecere, non apparet in velis; sed in cortinam pigmenti ferventis mersa, post momentum extrahuntur picta. Mirumque, quum sit unus in cortina colos, ex illo alius atque alius fit in veste, accipientis medicamenti qualitate mutatus. Nec postea ablui potest; ita cortina non dubie confusura colores, si pictos acciperet, digerit ex uno, pingitque dum coquit. — Was die Griechen στυπτηρία, die Römer alumen nannten (vergl. Seite 56 f.), ſcheint angewandt worden zu ſein, die Wolle zu dem Färben vorzurichten; es deutet darauf hin der griechiſche Ausdruck στύφειν ἔρια, Wolle beizen, und Plinius' Ausſage über das alumen und ſeine Nutzbarkeit zur Färberei: In Cypro candidum et nigrum, exigua coloris differentia, quum sit usus magna, quoniam inficiendis claro colore lanis, candidum liquidumque utilissimum est, contraque fuscis aut obscuris, nigrum. Nach Iſidorus, im 7. Jahrhundert, ſoll ſogar der Namen alumen von der Anwendung der ſo bezeichneten Subſtanz zum Färben gegeben worden ſein (alumen vocatur a lumine, quod lumen coloribus praestat tingendis). In dem Mittelalter war der Gebrauch des Alauns, um die Farben auf Stoffe zu fixiren, allgemein bekannt. — Boyle ſpricht in ſeinen Experiments and considerations touching colours (1663) von den Niederſchlägen, welche Alaun und Potaſche, oder Bleieſſig, mit verſchiedenen Farbeſtoffen hervorbringen. — Die Anwendung der Zinnſolution zu der Färberei wurde durch Drebbel im Anfange des 17. Jahrhunderts entdeckt. Alle Nachrichten ſtimmen darin überein, daß dieſe Entdeckung durch Zufall gemacht worden ſei; Einige (ſo z. B. Fr. Hoffmann in der Vorrede zu ſeiner Sammlung Observationum physico-chymicarum selectiorum) geben an, Drebbel habe eine Farbebrühe aus Cochenille und Salpeterſäure dargeſtellt, und den Zuſatz von Zinnfeile verſucht, um die Säure abzuſtumpfen; Andere (ſo z. B. Beckmann) berichten, Drebbel habe einen Cochenilleauszug mit Waſſer gemacht, um Thermometer damit zu füllen, und mit dieſem habe ſich zufällig Königswaſſer gemiſcht, welches aus einem am Fenſter ſtehenden Glaſe über das Zinn, womit die Scheiben vereinigt waren, ausgelaufen ſei, und die kirſchrothe Farbe in die ſcharlachrothe verwandelt.

Zu der Erkenntniß, daß Farbeſtoffe mit der zu färbenden thieriſchen oder vegetabiliſchen Faſer eine wirkliche Verbindung eingehen, gelangte man erſt ſpät; lange glaubte man, die Farbetheilchen ſeien in den Zwiſchenräumen der gefärbten Subſtanzen nur mechaniſch niedergeſchlagen. Noch Hellot, welcher in den Memoiren der Pariſer Akademie für 1740 und 1741 zuerſt allgemeinere theoretiſche Anſichten über den Färbeproceß ausſprach, war dieſer Anſicht. Nach ihm beſteht das Färben der Wolle darin, daß ihre Oberfläche gereinigt, ihre Zwiſchenräume vergrößert, mit Farbeſtoff angefüllt und dann ſo zuſammengezogen und verkleinert werden, daß die Farbetheilchen darin zurückgehalten werden; eine ächte Farbe wirke durch ihre adſtringirende Kraft, indem ſie die Faſern der Wolle um ſich her zuſammenziehe; der Nutzen der Alaunbeize beruhe auf der Bildung einer Lackfarbe, welche in den Zwiſchenräumen der Wolle niedergeſchlagen werde; unächte Färbung könne verbeſſert werden durch Kochen des gefärbten Zeuges mit Alaun oder Weinſtein, welche die Faſern des Zeuges zuſammenziehen und die Farbetheilchen in die Zwiſchenräume der Wolle ganz eigentlich einkleben; endlich werden dieſe Farbetheilchen noch mehr befeſtigt durch die Zuſammenziehung, welche die Poren der heiß gefärbten Wolle bei dem Abkühlen erleiden. — Daß das Färben nicht bloß auf einer mechaniſchen Einſchließung von Farbetheilchen in die Zwiſchenräume der zu färbenden Subſtanz beruhe, ſuchte Macquer, welcher ſich viel mit der Ausbildung der Färbekunſt beſchäftigte, namentlich 1778 in ſeinem Dictionnaire de chymie zu erweiſen. Wenn man gleiche Gewichte Wolle und Seide mit derſelben Menge Farbebrühe von Cochenille behandle, ſo werde die erſtere viel geſättigter gefärbt als die letztere; dies könne nicht, wie es bis dahin geſchehen ſei, durch die Annahme erklärt werden, die Zwiſchenräume der Wolle ſeien größer, und nehmen daher auch gröbere Farbetheilchen auf, die der Seide aber ſo klein, daß ſie nur die feinſten, alſo weniger, Farbetheilchen aufnehmen können, — denn die Farbebrühe werde durch die Seide noch mehr entfärbt, als durch die Wolle. Es müſſe alſo noch eine andere Urſache hier mitwirken, als die Verſchiedenheit in der Größe der Poren; es müſſe eine chemiſche Anziehung zwiſchen der zu färbenden Subſtanz und dem Farbeſtoff ſtattfinden. Es wurde dieſe Anſicht bald allgemein angenommen. — Macquer unterſchied auch die Farbeſtoffe in zwei Klaſſen, je nachdem ſie unmittelbar ſich mit dem Zeuge feſt verbinden, oder je nachdem das letztere erſt durch Beizen vorgerichtet werden muß; er betrachtete die erſteren als beſtehend aus einem ſeifenartigen

Theoretiſche Anſichten über das Färben.

Theoretiſche Anſichten über das Färben.

Extractivſtoff und einem erdig-harzigen Beſtandtheile (auf der Vereinigung des letzteren mit der Faſer des Zeuges, auf der Zerſetzung des ganzen Farbeſtoffs und der Vereinigung des ſeifenartigen extractiven Beſtandtheils mit der Verbindung von Faſer und erdig-harzigem Stoff beruhe es, daß ſolche Farben ſogleich das Zeug dauerhaft färben), die letzteren als bloß beſtehend aus ſeifenartigem Extractivſtoffe (und bei der Anwendung dieſer muß nach Macquer's Anſicht ein Beizmittel das verrichten, was bei den anderen der erdig-harzige Beſtandtheil bewirkt). Bancroft, deſſen Experimental researches, concerning the philosophy of permanent colours etc. 1794 zuerſt erſchienen, bezeichnete die Farbeſtoffe, je nachdem ſie in eine dieſer beiden Klaſſen gehören, mit den jetzt noch gebräuchlichen Benennungen ſubſtantive und adjective Pigmente.

Indigo.

Auf die Geſchichte der einzelnen Farbeſtoffe iſt hier nicht einzugehen; nur in Beziehung auf eine Subſtanz, welche in neuerer Zeit zu ſo vielen wichtigen Unterſuchungen das Material geliefert hat, will ich hier Einiges über die früheren Kenntniſſe und Anſichten mittheilen.

Der Indigo war den Alten bereits bekannt; dieſes Farbematerial wurde vorzugsweiſe als Indiſches, Indicum, bezeichnet, welches Beiwort indeß auch noch manchen anderen Farben beigelegt wurde, wie denn z. B. Indicum nigrum fein präparirte Kohle, indiſche Tuſche, bezeichnete. — Von dem eigentlichen Indigo ſprechen Dioskorides und Plinius. Der Erſtere ſagt: *Τοῦ δὲ λεγομένου ἰνδικοῦ τὸ μὲν αὐτομάτως γίνεται, οἱονεὶ ἔκβρασμα ὂν τῶν ἰνδικῶν καλάμων· τὸ δὲ βαφικόν ἐστιν ἐπανθισμὸς πορφυροῦς, ἐπαιωρούμενος τοῖς χαλκείοις, ὃν ἀποσύραντες ξηραίνουσιν οἱ τεχνῖται· ἄριστον δὲ ἡγητέον εἶναι τὸ κυανοειδές τε καὶ ἔγχυλον, λεῖον* (Von dem ſogenannten Indigo entſteht eine Art von ſelbſt, gleichſam wie ein Auswurf aus den indiſchen Rohren; eine andere Art, mit welcher gefärbt wird, iſt ein purpurfarbiger Schaum, der oben in den Keſſeln ſteht, und welchen die Künſtler abſondern und trocknen; für den beſten wird der gehalten, welcher bläulich, und ſaftig und zart iſt). Plinius berichtet: Ab hoc maxima auctoritas Indico. Ex India venit, arundinum spumae adhaerescente limo; quum teritur, nigrum; at in diluendo mixturam purpurae caeruleique mirabilem reddit. Alterum genus ejus est in purpurariis officinis innatans cortinis, et est purpurae spuma. Qui adulterant, vero Indico tingunt stercora colum-

bina, aut cretam Selinusiam, vel annulariam vitro inficiunt. Probatur carbone. Reddit enim, quod sincerum est, flammam excellentis purpurae. Indigo.

Der Indigo ſcheint damals, bei den Griechen und Römern wenigſtens, weniger zum Färben, als in der Malerei und auch in der Medicin angewandt worden zu ſein. Die arabiſchen Schriftſteller erwähnen des Indigo's als einer Medicin und als eines Farbematerials. Ausgebreiteter wurde ſein Gebrauch in letzterer Beziehung in Europa ſeit dem Anfange des 16. Jahrhunderts, wo man anfing, ihn auf dem Seewege von Oſtindien zu beziehen. Die Einführung des Indigo's verdrängte in der Färberei den Gebrauch des Waids und verminderte den Gewinn, welchen viele Länder Europa's bisher aus dem Anbau des letzteren gezogen hatten, obgleich in Frankreich 1598 und ſpäter noch öfter, und in Deutſchland 1577 die Anwendung des Indigo's geſetzlich verboten wurde.

Später verſuchte man, aus dem Waid die blaue Farbe im reineren Zuſtande darzuſtellen. Hellot ſchlug bereits in ſeiner Unterſuchung über die Färbekunſt vor, die Waidpflanze ebenſo wie die Indigopflanze zu bearbeiten, um aus der erſteren eine ähnliche Farbe zu erhalten. Viele Verſuche wurden hierüber angeſtellt; die Unterſuchungen, aus welchen zuerſt die Uebereinſtimmung der blauen Farbe im Waid mit dem Indigo hervorging, führten Planer und Trommsdorff aus, und publicirten ſie in den Schriften der Churmainziſchen Akademie der Wiſſenſchaften zu Erfurt für 1778 und 1779 (auch abgeſondert als »Unterſuchung der blauen Farbe im Waidkraut« 1780); an der Farbe aus dem Waid bemerkten ſie zuerſt die Sublimirbarkeit. Daß der gewöhnliche Indigo unverändert ſublimirt werden könne, erwähnen bald darauf O'Brien in ſeiner Schrift: on calico-printing, u. A.

Daß die Zeuge aus der Indigokûpe mit grüner Farbe kommen und erſt an der Luft blau werden, wurde auf ſehr verſchiedene Weiſe erklärt. Hellot meinte 1740, dieſe Farbenänderung beruhe auf dem Weggehen von flüchtigem Laugenſalz; Macquer 1778, ſie werde durch die Einwirkung der Kohlenſäure der Atmoſphäre hervorgebracht; Planer und Trommsdorff zu derſelben Zeit, in der Farbe des Waids ſei blauer Farbeſtoff neben einem gelben in Waſſer löslichen und neben flüchtigem Alkali enthalten, welche zuſammen eine grüne Farbe geben, aber an der Luft tropfe die gelbe Farbe ab, das Alkali verfliege und der blaue Farbeſtoff bleibe allein zurück. Daß der Indigo durch Sauerſtoffentziehung löslich werde und die blaue Farbe verliere,

an der Luft aber ſie durch Sauerſtoffabſorption wieder erhalte, erkannten die erſten Antiphlogiſtiker, welche dem Färbeproceß ihre Aufmerkſamkeit zuwandten; ſo z. B. Bertholet 1791.

Pikrinſalpeterſäure. Woulfe gab in den Philosophical Transactions für 1771 an, daß man durch Behandlung von Indigo mit Salpeterſäure eine gelbe Flüſſigkeit erhalte, welche Leinwand und Seide gelb färbe; ähnliche Beobachtungen machten in der nächſten Zeit noch mehrere Chemiker, ſo z. B. Quatremère Diſjonval, welcher 1780 in den der Pariſer Akademie vorgelegten Memoiren eine Unterſuchung des Indigo's publicirte, und angab, daß Salpeterſäure mit dieſer Farbe eine Maſſe bilde, welche die Haut ſafrangelb färbe. Die Bildung eines eigenthümlichen, bitter und ſauer ſchmeckenden Körpers bei dieſer Operation erkannte J. M. Hausmann 1788. Dieſelbe Subſtanz im kryſtalliſirten Zuſtande erhielt Welter 1799 aus Seide mittelſt Salpeterſäure; er ſtellte das Kaliſalz dar, und beobachtete, daß es in der Hitze wie Schießpulver verpufft. Jene Subſtanz wurde nach ihm häufig als Welter's Bitter bezeichnet. Liebig benannte ſie 1827 als Kohlenſtickſtoffſäure, Berzelius als Pikrinſalpeterſäure (πικρός, bitter), Dumas 1836 als Pikrinſäure.

Zucker; Stärkmehl.

Der Rohrzucker war den Alten bekannt, aber nur als eine ſeltenere und vorzugsweiſe zum Arzneigebrauch angewandte Subſtanz. Dioskorides ſagt darüber, wo er vom Honig handelt: *Καλεῖται δέ τι καὶ σάκχαρον, εἶδος ὂν μέλιτος ἐν Ἰνδίᾳ καὶ τῇ εὐδαίμονι Ἀραβίᾳ πεπηγότος, εὑρισκόμενον ἐπὶ τῶν καλάμων, ὅμοιον τῇ συστάσει ἁλσὶ, καὶ θρανόμενον ὑπὲρ τοῖς ὀδοῦσι, καθάπερ οἱ ἅλες* (Einiger [Honig] wird auch Zucker genannt, eine Art geronnenen Honigs in Indien und dem glücklichen Arabien, an Rohren ſich findend, in der Conſiſtenz dem Salze ähnlich, und mit den Zähnen zerreiblich, wie Salz); Plinius: Saccharon et Arabia fert, sed laudatius India; est autem mel in arundinibus collectum, gummium modo candidum, dentibus fragile, amplissimum nucis avellanae magnitudine, ad medicinae tantum usum. Einige haben geglaubt, es ſei hier unter Saccharum verſtanden, was ſonſt als Tabaſchir bezeichnet wird (die größtentheils aus Kieſelerde beſtehenden Ablagerungen in den Bambusrohren), Andere haben dieſe Stellen auf Rohrzucker bezogen, was richtiger zu ſein ſcheint, da Dioskorides der Auflöslichkeit der von ihm beſprochenen Subſtanz in Waſſer erwähnt. Die arabiſchen Aerzte und die nach ihrem Muſter gebildeten abendländiſchen Mediciner erwähnen des Rohrzuckers in ähnlicher Weiſe. Im 12. Jahrhundert ſoll Zuckerrohr in Sicilien gebaut worden ſein; gegen die Mitte des 15. Jahrhunderts wurde es nach Madera und 1506 nach Weſtindien verpflanzt, und die Ausfuhr des Zuckers von hier aus ließ ihn in Europa verbreiteter werden. Libavius erwähnt in ſeiner Alchymia (1595) des sacchari crystallini, quod candi appellant, und empfahl, den Madera-

Rohrzucker.

Rohrzucker. Zucker mittelſt Eiweiß zu reinigen; Angelus Sala im Anfange des 16. Jahrhunderts beſchrieb in ſeiner Saccharologia die Reinigung durch Eiweiß und Kalkwaſſer.

Die Verſuche, aus europäiſchen Gewächſen Zucker darzuſtellen, wurden durch Marggraf's Unterſuchungen (in den Schriften der Berliner Akademie für 1747) über die Ausziehung von Zucker aus mehreren Wurzeln vorbereitet. Marggraf zeigte hier, daß der Zucker fertig gebildet in mehreren Wurzeln enthalten ſei (früher hatte man, z. B. Glauber in den Anmerkungen zu dem Anhange zu ſeinen Furnis philosophicis, 1660, geglaubt, der Saft des Zuckerrohrs ſei an und für ſich nur eine honigartige Maſſe, welche erſt durch chemiſche Behandlung in kryſtalliſirbaren Zucker verändert werde). Er führte zur Ermittelung des Zuckergehalts die Methode ein, die zu unterſuchende Subſtanz mit ſehr ſtarkem Weingeiſt in der Hitze zu behandeln, und auskryſtalliſiren zu laſſen; den Zucker könne man auch ſo darſtellen, daß man den ausgepreßten Saft ſich abſetzen laſſe, koche, abſchäume, mit Eiweiß und Ochſenblut reinige, zur Syrupsconſiſtenz abdampfe und kryſtalliſiren laſſe. So erhielt er kryſtalliſirten Zucker aus mehreren Rübenarten, am meiſten aus dem weißen Mangold. Marggraf's Entdeckung im Großen anzuwenden, verſuchte zuerſt Achard, von 1796 an; zu Cunern in Schleſien legte er eine Verſuchsanſtalt für die Bereitung des Runkelrübenzuckers an. Von 1799 an wurde in Deutſchland über dieſen Gegenſtand viel experimentirt und mehr noch geſchrieben; ernſtlicher und im Großen wurde dieſer Fabricationszweig erſt betrieben, als er durch die Continentalſperre begünſtigt wurde.

Lange Zeit wurde der Zucker für ein Salz gehalten, nach der Begriffsbeſtimmung, wie man ſie früher dem letzteren Worte beilegte (vergl. Theil III, Seite 4 ff.); die Meiſten hielten den Zucker für das weſentliche Salz des Zuckerrohrs, ebenſo wie der Weinſtein als das weſentliche Salz des Weinſtocks, das Kleeſalz als das weſentliche Salz des Sauerklee's u. ſ. w. betrachtet wurden. Die letzten Phlogiſtiker hielten den Zucker für einen dem Schwefel analog zuſammengeſetzten Körper; Zucker beſtehe aus Säure (die man durch Einwirkung der Salpeterſäure iſoliren könne) und brennbarem Weſen. Lavoiſier betrachtete den Zucker als ein vegetabiliſches Oxyd (eine ſauerſtoffhaltige organiſche Verbindung, die nicht ſauer iſt), und bemühte ſich bereits, ſeine quantitative Zuſammenſetzung zu ermitteln (vergl. Seite 256).

Des Milchzuckers erwähnt zuerſt Fabrizio Bartoletti (geboren Milchzucker
1586, Profeſſor zu Bologna und Mantua, geſtorben 1630) in ſeiner Encyclopaedia hermetico-dogmatica (1619); Molken ſollen im Waſſerbade abgedampft und der Rückſtand wiederholt in Waſſer gelöſt und coagulirt (kryſtalliſirt) werden. Bartoletti nannte dieſen Körper manna oder nitrum seri lactis. Beſonders bekannt wurde derſelbe durch Ludovico Teſti von Reggio (geſtorben 1707), welcher ihn als eine ſehr wirkſame Arznei anpries; ſeine Relazione concernente il zuccaro di latte erſchien 1698. In Rückſicht auf den Schriftſteller, welcher des Milchzuckers zuerſt gedenkt, ſchlug Bergman vor, dieſen galacticum Bartoleti zu nennen. Welche Anſichten man in der letzten Zeit des phlogiſtiſchen Syſtems über dieſen Körper hatte, wurde Seite 357 beſprochen.

Daß in ſüßen Früchten, im Honig u. a. ſich ein zuckerartiger Stoff Traubenz.
befindet, war ſchon im 17. Jahrhundert erkannt. Glauber ſpricht bereits (in den »Annotationibus über den Appendicem zu den Furnis novis philosophicis« 1660) von dem Abſatz eines körnigen Zuckers in Roſinen, aus dem eingedickten Moſt, aus dem Honig, aus dem Safte von ſüßen Kirſchen und Birnen; ähnlich Juncker in ſeinem Conspectus chemiae (1730) und mehrere Andere. Marggraf ſcheint 1747 den in den Roſinen enthaltenen Zucker nicht für eigentlichen Zucker gehalten zu haben, wenigſtens bezeichnete er ihn nur als eine Art von Zucker. Lowitz zeigte 1792, daß aus dem durch Kohlen gereinigten Honigſyrup ſich eine körnige Concretion abſetze, welche aber nicht wie gemeiner Zucker zum Kryſtalliſiren zu bringen ſei, weshalb er ſie als eine eigene Art von Zucker unterſchied. Auf denſelben Grund hin unterſchied Prouſt 1802 den Zucker aus dem Moſte von dem gemeinen Zucker.

Marggraf berichtete 1747, der eingedickte Birkenſaft gebe etwas, Schleimz.
was eher Manna als Zucker zu nennen ſei. Lowitz fand 1792, in dem Honig ſei neben dem in Körnern ſich abſetzenden Zucker noch ein anderer, nur ſchwer in trockne und feſte Form zu bringender, Zucker enthalten. Vauquelin unterſuchte 1799 den Birkenſaft, fand ihn gährungsfähig, konnte ihn aber nicht zum Kryſtalliſiren bringen, und ſchloß hieraus, der darin enthaltene Zucker ſei von dem des Zuckerrohrs verſchieden. Deyeux unterſchied 1799 den Schleimzucker (le mucoso-sucré) von dem eigentlichen

Zucker, und gab als Kennzeichen des erſteren an, nur eine ſyrupartige, nicht aber eine kryſtalliniſche Conſiſtenz annehmen zu können.

Nach dieſen Vorarbeiten unterſchied endlich Prouſt 1807 als verſchiedene Zuckerarten den Rohrzucker, den Traubenzucker, mit welchem der körnige Zucker aus dem Honig übereinkomme, den Schleimzucker, und zeigte damals auch zuerſt die Eigenthümlichkeit des Mannazuckers (Mannits).

Stärkmehl. Die Umwandlung des Stärkmehls in Zucker mittelſt Schwefelſäure entdeckte Kirchhoff 1811, die durch Kleber erfolgende derſelbe 1814. — Das Stärkmehl ſelbſt war bereits den Alten bekannt. Amylon nannten es die Griechen, weil dieſes Mehl ohne einen Mühlſtein bereitet wird (ἀ privativum, μύλος, Mühlſtein); *Ἄμυλον ὠνόμασται διὰ τὸ χωρὶς μύλου κατασκευάζεσθαι* (das Amylon iſt benannt von der Zubereitung ohne Mühlſtein), ſagt Dioskorides, welcher über die Darſtellung des Stärkmehls noch Folgendes berichtet. Das beſte, welches aus Weizen bereitet werde, komme aus Kreta und Aegypten. Der Weizen werde mit Waſſer übergoſſen, bis er aufgeweicht ſei; dann werde er mit Waſſer getreten und gerieben, die Kleie mit einem Siebe weggenommen, das Zurückbleibende durchgeſeiht und ſchnell auf neuen Ziegelſteinen bei ſtarker Sonnenhitze getrocknet, denn wenn es naß bleibe, werde es ſauer. Plinius berichtet: Amylum ex tritico ac siligine, sed optimum e trimestri (fit). Inventio ejus Chio insulae debetur, et hodie laudatissimum inde est; appellatum ab eo, quod sine mola fiat. Proximum trimestri, quod e minime ponderoso tritico. Madescit dulci aqua ligneis vasis, ita ut integatur, quinquies in die mutata. Melius si et noctu, ita ut misceatur pariter. Emollitum prius quam acescat, linteo aut sportis saccatum tegulae infunditur illitae fermento (von dieſem Zuſatz ſagt Dioskorides Nichts), atque ita in sole densatur. — Probatus autem laevore et levitate, atque ut recens sit. — Durch Beccari (deſſen Unterſuchung die Commentarii de Bononiensi scientiarum et artium instituto atque academia enthalten) wurde 1745 das Mehl in Stärkmehl und Kleber zerlegt.

Alkaloide.

In verſchiedenen ſtark wirkenden vegetabiliſchen Subſtanzen hatte man ſchon früher einen eigenthümlichen Beſtandtheil angenommen, welcher die Urſache der charakteriſtiſchen Wirkungen jener Subſtanzen ſei. So wurde die betäubende Wirkung des Opiums bald einer darin enthaltenen kleberartigen Materie, bald einem narkotiſchen Extractivſtoffe, bald einem flüchtigen Beſtandtheile zugeſchrieben; von dem letzteren glaubten Einige, er ſei in dem Opium an ätheriſches Oel, Andere, er ſei an die harzigen Theile deſſelben gebunden. Keine dieſer Anſichten ließ ſich erweiſen; beſſere Reſultate erhielt man bei der Unterſuchung der Chinarinde. Fourcroy unterſchied in dieſer ſchon 1791 einen von dem gewöhnlichen abweichenden harzigen Extractivſtoff, welchen Vauquelin 1806 bei ſeiner Unterſuchung der verſchiedenen Arten von Chinarinde noch reiner darſtellte *). Gomes gab 1811 an, wenn man Alkaloide.

*) Vauquelin bewies damals auch die Eigenthümlichkeit der Chinaſäure, Das aus dem Chinaextracte ſich abſetzende Salz war ſchon längere Zeit unter dem Namen des weſentlichen Chinaſalzes bekannt geweſen; der Graf de la Garaye, welcher in ſeiner Chimie hydraulique pour extraire les sels essentiels des végétaux, animaux et minéraux, par le moyen de l'eau pur (1745) angab, durch anhaltendes Reiben der Arzneiſtoffe mit Waſſer erhalte man die kräftigſten Extracte, — hatte bereits dieſes Salzes erwähnt, es aber jedenfalls nur ſehr unrein erhalten. Hermbſtädt gab 1785 an, es beſtehe aus Kalkerde und einer vegetabiliſchen Säure, wahrſcheinlich der Weinſteinſäure; Fr. Chr. Hofmann, Apotheker zu Leer, unterſuchte es 1790 und fand die Säure von jeder anderen vegetabiliſchen verſchieden; die Eigenthümlichkeit derſelben behauptete auch Deschamps, Apotheker zu Lyon, 1798, aber erſt durch Vauquelin's Arbeit wurden alle Zweifel an der Exiſtenz einer beſonderen Chinaſäure beſeitigt. Chinaſäure.

Alkaloide. den geiſtigen Extract der China wiederholt mit Waſſer auswaſche, die reine unauflösliche Subſtanz trenne, die wäſſerige Flüſſigkeit abdampfe und dieſen zweiten Extract mit Kalilöſung behandle, ſo laſſe dieſe einen Körper zurück, welcher in Alkohol löslich ſei, und daraus durch Kryſtalliſation oder durch Fällen mit Waſſer reiner erhalten werden könne; dieſen kryſtalliſirbaren Körper nannte Gomes Cinchonin. Noch mehrere Chemiker arbeiteten über dieſe Subſtanz, aber keiner von ihnen erkannte die baſiſchen Eigenſchaften derſelben; die Exiſtenz der vegetabiliſchen Baſen wurde erſt durch Sertürner's Arbeiten über die Beſtandtheile des Opiums erwieſen.

Mehrere Chemiker des 18. Jahrhunderts ſprechen bereits von einem kryſtalliſirbaren Salze, welches man aus dem Opium erhalten könne. Es iſt nicht zu entſcheiden, welcher Art dies Salz war, und ob es aus dem Opium oder den zu ſeiner Behandlung angewandten Subſtanzen ſtammte; ein Alkaloid war es wohl nicht, da es von Einigen als ein ſaures Salz bezeichnet wurde. Die Exiſtenz eines ſalzartigen Körpers in dem Opium ſchien ſich aber bei genaueren Unterſuchungen nicht zu beſtätigen; Bucholz, welcher dieſe Subſtanz 1802 bearbeitete, verſuchte vergebens aus dem wäſſerigen Extract ein etwa darin befindliches Salz durch Kryſtalliſation zu erhalten.

Derosne, Apotheker zu Paris, publicirte 1803 eine Unterſuchung des Opiums; er beobachtete, daß der in der Kälte bereitete wäſſerige Extract des Opiums, bis zur Syrupdicke abgedampft, durch Zuſatz von Waſſer getrübt werde, und daß ſich ein Niederſchlag abſondere, in welchem ſich eine Menge kleiner Kryſtalle befinde; er erhielt dieſe reiner, indem er den Niederſchlag in Weingeiſt auflöſte und kryſtalliſiren ließ. Er bemerkte, daß jener Extract durch Alkalien gefällt werde, und daß der Niederſchlag einen kryſtalliſirbaren, ſalzähnlichen Körper enthalte; er hielt dieſen für identiſch mit dem auf die vorhergehende Weiſe gewonnenen, nur enthalte er etwas von dem Alkali, womit man ihn niedergeſchlagen habe, in eigenthümlicher Verbindung, und deshalb grüne ſeine Auflöſung den Veilchenſyrup, was der auf die andere Art erhaltene ſalzähnliche Körper nicht thue. Es gelang ihm aber nicht, dem durch Fällung erhaltenen Salze dieſen Antheil Alkali zu entziehen, ſo daß es den Veilchenſyrup nicht mehr grüne; und auch nicht, dem durch bloße Kryſtalliſation dargeſtellten durch Auflöſen in Säure und Fällen mit Alkali dieſe Eigenſchaft zu ertheilen. Das Opiumſalz, auf welche Art es auch dargeſtellt war, fand er in Säuren leichtlöslich, und fällbar durch Alkalien; er

betrachtete aber dieſes Salz nicht als eine Baſis, ſondern begnügte ſich, die Ansicht widerlegt zu haben, daß ein ſaures Salz in dem Opium enthalten ſei. Dieſes Salz hielt er weiter für eine eigenthümliche Subſtanz, und für einen neuen näheren Pflanzenbeſtandtheil; er prüfte ſeine Wirkung auf Thiere, und fand, daß der Genuß einer kleinen Menge davon ebenſo wirke, wie der einer größeren Quantität Opium. Alkaloide.

Bald darauf, 1805, führte Sertürner*) eine Analyſe des Opiums aus, welche 1806 veröffentlicht wurde. In dieſer, ziemlich verworren dargeſtellten, Unterſuchung lehrte er die Mohn- oder Opiumſäure (Meconſäure) als eine eigenthümliche vegetabiliſche Säure kennen, und als eine auszeichnende Eigenſchaft derſelben gab er an, daß ſie Eiſenoxydſalze röthe, ohne einen Niederſchlag damit zu geben; er erhielt dieſe Säure, indem er den Opiumextract mit Ammoniak überſättigte, eſſigſaures Blei oder Barytwaſſer zuſetzte, und den entſtehenden Niederſchlag mit Schwefelſäure zerlegte. In dem Opium entdeckte er weiter einen kryſtalliſirbaren Körper von eigenthümlicher Beſchaffenheit, welcher mit Säuren ſalzartige Verbindungen einzugehen ſcheine; er ſprach die Anſicht aus, dieſer Körper ſei in dem Opium an Mohnſäure gebunden, und er verurſache die eigenthümlichen Wirkungen des Opiums; zum Unterſchiede von dem hypothetiſch angenommenen narkotiſchen Stoffe nannte er dieſen Körper ſchlafmachenden Stoff (principium somniferum). Am Ende ſeines Aufſatzes verſicherte Sertürner, erſt nach Beendigung ſeiner Unterſuchung erfahren zu haben, daß auch Derosne einen kryſtalliſirbaren Körper in dem Opium aufgefunden habe; nach Einſicht in die Unterſuchung des letzteren glaube er doch nicht, daß der ſchlafmachende Stoff ſeine den Alkalien ähnliche Eigenſchaften der Beimiſchung der zur Scheidung angewandten Alkalien verdanke, ſondern er betrachte dieſe Eigenſchaften als charakteriſtiſch für die Miſchung jenes Stoffes ſelbſt.

Dieſe Unterſuchungen wurden in der nächſten Zeit nicht weiter ver-

*) Fr. Sertürner ſtarb, 58 Jahre alt, 1841 als Apotheker zu Hameln. Von ihm erſchienen: »Kurze Darſtellung einiger Erfahrungen über Elementaratraction, mindermächtige Säuren und Alkalien, Weinſäuren, Opium u. ſ. w.« (1820); »Entdeckungen und Berichtigungen im Gebiete der Chemie und Phyſik, oder Grundlinien eines umfaſſenden Lehrgebäudes der Chemie« (auch unter dem Titel: »Syſtem der chemiſchen Phyſik«; 2 Thle., 1820 und 1822); »Annalen für das Univerſalſyſtem der Elemente« (1. bis 3. Band; 1826—1830), und andere, namentlich mediciniſche, Schriften.

Alkaloide. folgt; die Aufmerkſamkeit der Chemiker war damals anderen Gegenſtänden zugewandt; die Arbeiten über die Zerlegung der unorganiſchen Alkalien, welche in der nächſten Zeit das Intereſſe vielfach in Anſpruch nahmen, ließen eine vereinzelte Angabe über die Exiſtenz einer organiſchen Verbindung, welche alkaliſche Eigenſchaften beſitzen ſolle, unbeachtet bleiben. Erſt ſpät (1814) wurde eine Abhandlung von Seguin über das Opium publicirt, welche dieſer Chemiker ſchon am Ende des Jahres 1804 der Pariſer Akademie vorgelegt hatte. Seguin zog das Opium mit Waſſer aus, und fand, daß der Extract mit Alkalien einen Niederſchlag gebe, welcher aus ſeiner Auflöſung in Alkohol kryſtalliſirte, dem Alkohol die Eigenſchaft mittheile, den Veilchenſyrup zu grünen, ſich in Säuren löſe und durch Alkalien daraus wieder fällen laſſe. Er bezeichnete dieſen kryſtalliniſchen Körper als eine neue matière végéto-animale (ſtickſtoffhaltige) toute particulière, ohne jedoch beſtimmter ihre alkaliſchen Eigenſchaften hervorzuheben. Er glaubte, dieſer Körper ſei in dem Opium an die Säure gebunden, deren Barytſalz man aus dem wäſſerigen Extracte des Opiums, nachdem die vorerwähnte Subſtanz mittelſt Kali, Natron oder Ammoniak ausgeſchieden worden ſei, durch Zuſatz von Barytwaſſer erhalten könne; dieſes Barytſalz zerſetzte er mit Schwefelſäure, und erhielt ſo eine Auflöſung einer vegetabiliſchen Säure, welche Eiſenvitriollöſung roth färbe; dieſe Säure bezeichnete er gewöhnlich als acide de l'opium, gab aber auch an, er ſei geneigt zu glauben, ſie ſei vielleicht nur Aepfel- oder Eſſigſäure, welche durch eine Beimiſchung oder einen anderen Umſtand modificirt ſei.

Die allgemeinere Aufmerkſamkeit auf die Exiſtenz organiſcher Baſen erregte erſt eine Abhandlung Sertürner's »über das Morphium, eine neue ſalzfähige Grundlage, und die Meconſäure, als Hauptbeſtandtheile des Opiums«, welche 1817 publicirt wurde. Aus dem mit Waſſer (oder beſſer, wie er in einem Nachtrage bemerkte, mit verdünnter Eſſigſäure) bereiteten Extracte des Opiums fällte er mit Ammoniak das Morphium, und reinigte es mittelſt Alkohols; er bewies ſeine baſiſchen Eigenſchaften, und erklärte es für ein wahres Alkali, welches ſich zunächſt dem Ammoniak anſchließe. Er unterſuchte auch die Meconſäure genauer, und gab an, man könne ſie durch Sublimation reinigen (daß hierbei eine andere Säure entſteht, fanden Pelletier und Robiquet 1832). Den von Derosne erhaltenen kryſtalliſirbaren Körper hielt er damals für baſiſch meconſaures Morphium. Letztere Anſicht widerlegte Robiquet noch 1817, und erwies die Exiſtenz

zweier verſchiedener baſiſcher Körper im Opium, von welchen der eine nach Sertürner als Morphium (wofür Gay-Luſſac Morphin vorſchlug), der andere als Narkotin bezeichnet wurde. Alkaloide.

In den nächſten Jahren, nachdem dieſe Entdeckung Sertürner's bekannt geworden war, arbeitete eine große Zahl von Chemikern an der Auffindung von vegetabiliſchen Salzbaſen. Ein Regiſter über die Entdeckung aller hierhergehörigen Subſtanzen iſt hier nicht zu geben; hervorzuheben ſind hier nur die Verdienſte, welche ſich zu jener Zeit beſonders Pelletier und Caventou um dieſen Theil der Pflanzenchemie erwarben. Sie entdeckten 1818 das Strychnin, 1819 das Brucin und, gleichzeitig mit Meißner, das Veratrin, 1820 das Chinin und Cinchonin, u. a.; Pelletier unterſuchte auch zuerſt, gemeinſchaftlich mit Dumas (1823), die quantitative Zuſammenſetzung einer größeren Anzahl von organiſchen Baſen genauer.

Alkalien. folgt; die Aufmerkſamkeit der Chemiker war damals anderen Gegenſtänden zugewandt; die Arbeiten über die Zerlegung der unorganiſchen Alkalien, welche in der nächſten Zeit das Intereſſe vielfach in Anſpruch nahmen, ließen eine vereinzelte Angabe über die Exiſtenz einer organiſchen Verbindung, welche alkaliſche Eigenſchaften beſitzen ſolle, unbeachtet bleiben. Erſt ſpät (1814) wurde eine Abhandlung von Seguin über das Opium publicirt, welche dieſer Chemiker ſchon am Ende des Jahres 1804 der Pariſer Akademie vorgelegt hatte. Seguin zog das Opium mit Waſſer aus, und fand, daß der Extract mit Alkalien einen Niederſchlag gebe, welcher aus ſeiner Auflöſung in Alkohol kryſtalliſirte, dem Alkohol die Eigenſchaft mittheile, den Veilchenſyrup zu grünen, ſich in Säuren löſe und durch Alkalien wieder fällen laſſe. Er bezeichnete dieſen kryſtalliniſchen Körper als une nouvelle matière végéto-animale (ſtickſtoffhaltige) toute particulière, ohne jedoch beſtimmter ihre alkaliſchen Eigenſchaften hervorzuheben. Er glaubte, dieſer Körper ſei in dem Opium an die Säure gebunden, deren Vorhandenſein man aus dem wäſſerigen Extracte des Opiums, nachdem die narkotiſche Subſtanz mittelſt Kali, Natron oder Ammoniak ausgeſchieden worden ſei, durch Zuſatz von Barytwaſſer erhalten könne; dieſen Barytzuſatz zerſetzte er mit Schwefelſäure, und erhielt ſo eine Auflöſung einer vegetabiliſchen Säure, welche Eiſenvitriollöſung roth färbe; dieſe Säure bezeichnete er gewöhnlich als acide de l'opium, gab aber auch an, er ſei geneigt zu glauben, ſie ſei vielleicht nur Aepfel- oder Eſſigſäure, welche durch eine Beimiſchung oder einen anderen Umſtand modificirt ſei.

Die allgemeinere Aufmerkſamkeit auf die Exiſtenz organiſcher Basen erregte erſt eine Abhandlung Sertürner's »über das Morphium, eine neue ſalzfähige Grundlage, und die Meconſäure, als Hauptbeſtandtheile des Opiums«, welche 1817 publicirt wurde. Aus dem mit Waſſer (oder beſſer, wie er in einem Nachtrage bemerkte, mit verdünnter Eſſigſäure) bereiteten Extracte des Opiums fällte er mit Ammoniak das Morphium, und reinigte es mittelſt Alkohols; er bewies ſeine baſiſchen Eigenſchaften, und erklärte es für ein wahres Alkali, welches ſich zunächſt dem Ammoniak anſchließe. Er unterſuchte auch die Meconſäure genauer, und gab an, man könne ſie durch Sublimation reinigen (daß hierbei eine andere Säure entſtehe, fanden Pelletier und Robiquet 1832). Den von Deroſne erhaltenen kryſtalliſirbaren Körper hielt er damals für baſiſch meconſaures Morphium. Dieſe Anſicht widerlegte Robiquet noch 1817, und erwies die Exiſtenz

zweier verſchiedener baſiſcher Körper im Opium, von welchen der eine nach Alkaloide.
Sertürner als Morphium (wofür Gay-Luſſac Morphin vorſchlug), der andere als Narkotin bezeichnet wurde.

In den nächſten Jahren, nachdem dieſe Entdeckung Sertürner's bekannt geworden war, arbeitete eine große Zahl von Chemikern an der Auffindung von vegetabiliſchen Salzbaſen. Ein Regiſter über die Entdeckung aller hierhergehörigen Subſtanzen iſt hier nicht zu geben; hervorzuheben ſind hier nur die Verdienſte, welche ſich zu jener Zeit beſonders Pelletier und Caventou um dieſen Theil der Pflanzenchemie erwarben. Sie entdeckten 1818 das Strychnin, 1819 das Brucin und, gleichzeitig mit Meißner, das Veratrin, 1820 das Chinin und Cinchonin, u. a.; Pelletier unterſuchte auch zuerſt, gemeinſchaftlich mit Dumas (1823), die quantitative Zuſammenſetzung einer größeren Anzahl von organiſchen Baſen genauer.

Verbeſſerungen und Zuſätze.

I. Theil.

Seite 35, Zeile 16 von unten, lies »Salmiak« ſtatt »Alaun«.

Ebendaſelbſt, Zeile 14 von unten, lies »Alaun, iſt« ſtatt »Salmiak, iſt ſehr«.

Seite 56, Zeile 14 von oben, lies: »de investigatione perfectionis metallorum oder De investigatione magisterii«.

Seite 74, Zeile 5 von oben, lies: »wie das Compound of Alchymie oder Liber duodecim portarum«.

Zu Seite 175, Zeile 1—3 von unten: Es iſt hier unrichtig angegeben, daß Kunkel die Gewichtszunahme bei der Verkalkung der Verdichtung der Feuermaterie zugeſchrieben habe; er berichtet nur, daß dies ſeine Idee die faſt allgemein herrſchende Anſicht war (vergl. Theil III, Seite 125 f.).

Seite 176, Zeile 3 von unten, lies 1679 ſtatt 1689.

Seite 193, Zeile 3 u. 4 von oben, lies »zuerſt 1723« ſtatt »erſt nach des Verfaſſers Tode (1738)«.

Seite 199, Zeile 7 von unten, lies »die« ſtatt »die Möglichkeit der«.

Seite 236, Zeile 21 von oben, ſetze zu: »— Das von Cavendiſh über ſeine Arbeiten geführte Tagebuch iſt theilweiſe in dem Report of the British Association for the Advancement of Science for 1839 publicirt.«

Seite 242, Zeile 20 von oben, lies »Waſſerſtoff« ſtatt »Waſſer«.

Seite 260, Zeile 17—19 von oben, lies »Er zeigte, daß bei der Reduction der edlen Metalle Feuerluft frei wird« ſtatt »Er zeigte, daß — — — werden«.

Seite 269, Zeile 3 von unten, lies »genaueren« ſtatt »genauen«.

Seite 336, Zeile 11 von oben, lies »quantitative« ſtatt »qualitative«.

Zu Seite 347, Zeile 17 von oben. Es iſt hier unrichtig angegeben, Klaproth habe das Aufſchließen mittelſt kohlenſauren Baryts zuerſt angegeben. Vergl. Theil IV, Seite 72 f.

Seite 355, Zeile 8—11 von oben, lies: »ſein Manuel de l'essayeur erſchien zuerſt 1799, und wurde 1800 von Wolff in die deutſche Sprache überſetzt (Handbuch der Probirkunſt) und von Klaproth mit Anmerkungen begleitet« ſtatt »eine Anleitung — — — heraus«.

Seite 364, Zeile 3 von unten, ſetze zu: »Dalton ſtarb 1844«.

Seite 382, Zeile 4 von unten, ſchalte ein: »1802 erſchien von ihm A Syllabus of a course of lectures on Chemistry, delivered at the Royal-Institution of Great-Britain«.

401, Zeile 3 von unten, lies: »Pontin zu der Untersuchung des Ammoniumamalgams (1808)« statt »des Ammoniumamalgams (1808)«.

428, Zeile 9 von unten, lies »später« statt »jetzt«.

II. Theil.

12, Zeile 4 von unten, setze zu: »Als sein Todesjahr wird 1678 angegeben«.

28, nach Zeile 19 von oben, schalte ein:

Seit Welter's Empfehlung sind die Sicherheitsröhren in häufigerem Gebrauch, aber schon im 17. Jahrhundert kannte sie Glauber, und wandte sie wie ein Sicherheitsventil an. Seine Furni novi philosophici (1648) enthalten im fünften Theile folgende Stelle: »Es werden Stöpffel in die Phiolen geschliffen, darin man etwas figiren will, auf daß man solche nicht verlutiren darf, sondern nur den Stöpffel darein setzet, und ein bleyern Hütlein darauf hencket, wofern die spiritus durch übel Regierung des Fewers zu starck getrieben würden, das Glaß nicht zerspringe, sondern den Stöpffel etwas auffheben und Lufft schöpffen könne, weilen denn solcher mit einem bleyern Hütlein beschweret ist, alsobald wieder darauf sitzet, und die Phiol wieder geschlossen ist, und ist dieser Modus, die Phiolen zu stopffen, viel besser, als wann solches mit Kurck, Wachs, Schwefel oder anderen Dingen geschehen wäre; denn wenn ja übersehen wird, daß das Fewer zu starck gehet, gleichwohl das Glaß nicht brechen kann, sondern so offt der spiritus zu viel werden, der Stöpffel nur ein wenig ausläßt, und das Glaß gantz bleibet. Wiewol nun dieser modus besser als der bekandte ist, so ist doch noch ein besserer, die spiritus zu halten, und doch kein Glaß brechen kann. Nemlich dieser, daß man eine krumme gläserne Röhren machen lasse, nach beygesetzter Figur« (es ist eine ∩ förmige Röhre abgebildet, die auf eine Phiole paßt), »in welcher Bauch man ein oder zwei Loth Mercurii vivi leget, und setzet diese Sackröhren mit dem Mercurio auf die Phiol, darin die materi zu fixiren ist, und verlutire solche auf die Phiol, so kann die Phiol nimmermehr brechen.«

Seite 44. Die Anwendung des Löthrohrs zu chemischen Zwecken geschah schon früher, als am angeführten Orte angegeben ist. Weniger gehört hierher, daß schon in dem Liber mutus (vergl. Theil II, Seite 224), welches in Mangets' (1702 erschienener) Bibliotheca chemica aufgenommen ist, über dessen Alter und Verfasser man aber nichts weiß, ein Alchemist abgebildet ist, welcher ein Glasgefäß mit dem Löthrohre zuschmilzt. Aber ich habe gefunden, daß schon Stahl sich des Lothrohrs ganz chemisch bediente; in seinem (1702 zuerst erschienenen) Specimen Becherianum beschreibt er das Verhalten des Antimonkalks und des Bleikalks, wenn sie auf einer Kohle mit einem tubulo caementatorio aurifabrorum (»Löthröhrichen« verdeutlicht er noch ausdrücklich) erhitzt und reducirt werden.

Seite 49, Zeile 15 von unten, setze zu: »Th. v. Sauſſure starb 1845«.

te 52, Zeile 4 von oben und 10 von unten, setze »im IV. Theile« statt »im III. Theile«.

Seite 98, Zeile 11 von oben, ſchalte nach »Reflexionsgoniometers« ein »(1810)«.
Seite 100, Zeile 1 von unten, ſtreiche von »wurde er ꝛc.« bis »Jahre« Zeile 16 von unten der folgenden Seite.
Seite 126, Zeile 12 von unten, ſtreiche weg »1639«.
Seite 172, Zeile 6 von unten, lies »alchemiſtiſche« ſtatt »juriſtiſche«.
Seite 221, Zeile 1 von oben, lies 1670 ſtatt 1750.
Seite 300, Zeile 2 von unten ſchalte hinter »vier« ein »auszugsweiſe«.
Zu Seite 362, Zeile 4 von oben. Metallfällungen ſind ſchon vor Baſilius Zeit beobachtet worden. So kannte ſchon Theophraſt die Fällung des Queckſilbers durch Kupfer (vergl. Theil IV, Seite 172).

III. Theil.

Seite 64, Zeile 4 von unten, lies »potissimum« ſtatt »postissimum«.
Seite 92, Zeile 7 von unten, lies 1735 ſtatt 1742.
Seite 94, Zeile 15 von oben ſchalte hinter ferrum ein: »Anhangsweiſe handelt er das Queckſilber bei dem Silber ab«.
Seite 96, Zeile 3 von oben, ſtreiche weg »ſpäter gemachte«.
Seite 191, Zeile 7 von oben, lies »Sylvius'« ſtatt »van Helmont's«.
Seite 270, Zeile 15 von oben, lies »zu wenig beachtet« ſtatt »gar nicht mehr benutzt«.
Zu Seite 306, Zeile 9 bis 5 von unten. Schon Stahl erwähnt in dem Specimen Becherianum (1702), daß braunes Vitriolöl bei dem Kochen farblos wird.

Register.

I. Namenregiſter.

Die größer gedruckten Zahlen geben an, wo ſich biographiſche und andere allgemeinere Notizen finden.

Abich IV, 369.
Abul-Haſſan-Hebatollah II, 107.
Achard II, 135. III, 211, 217, 258, 369. IV, 38, 68, 74, 225, 404.
Acoſta IV, 198.
Adet I, 244. II, 424. III, 164, 294, 295. IV, 338.
Aegypter I, 22, 38, 39 (vergl. auch Alexandriner).
Aenäas Gazäos II, 153, 235.
Aetius III, 237. IV, 357.
Agarthibes II, 37.
Agricola I, 90, 91, **104—107.** II, 10, 21, 25, 29, 42, 54, 55, 81, 126, 127. III, 4, 64, 92, 105, 221, 222, 228, 229, 238, 241, 253, 301, 302, 336, 339, 340, 367, 368. IV, 51, 59, 62, 72, 78, 83, 111, 112, 115, 117—119, 122, 123, 128, 137, 139, 141, 146, 147, 150—152, 171, 176, 185, 198, 201, 207, 234, 340, 357, 361, 368.
Albertus Magnus I, 48, **60—63,** 64. II, 22, 28, 40, 53, 125, 147, 157, 162, 165, 184, 185, 200, 271, 287, 288. III, 63, 99, 104, 130, 152, 221, 226, 228, 303, 304, 322, 323, 349. IV, 7, 10, 21, 83, 92—94, 110, 115, 116, 132, 133, 147, 185, 189, 196, 200.
Albucaſes I, 48, **57.** II, 20, 28, 107. III, 238, 239. IV, 144, 274, 333.
Alexander von Aphrodiſia II, 5, 27.
Alexandriner I, 50 (vergl. auch Aegypter).
Algarotus IV, 109.
Allen (B.) IV, 51.
Allen (W.) III, 292.
Almamon I, 51.
Almanſur I, 51. II, 201.
Almotaſem I, 51.
Alphons X. von Kaſtilien II, 185, 193.
Alzaharavius, ſiehe Albucaſes.
Ammermüller III, 372.
Ampère III, 250, 370. IV, 270.
Anaragoras II, 269.
Anarimander II, 269.
Anarimenes I, 29. II, 268.
Andreä, J. V. II, 188.
Andromachus II, 106.
Angelini III, 372.
Antinori III, 211.
Apicius IV, 27.
Aquino, Thomas von, II, 165, **184,** 217. IV, 71, 94, 197, 342.
Araber I, 42, 51, 58. Alchemie bei ihnen II, 155.
Arago III, 273, 292.
d'Arcet II, 22, 131. III, 291, 292, 369. IV, 15, 18, 39, 137, 207.
Archigenes II, 52.
Archimedes II, 37.
Arfvedſon I, 353, 392, 402. III, 24, 325. IV, 41, 82, 88.
Argand II, 23.
Ariſtoteles I, **27—31,** 32, 109, 119. II, 26, 269. III, 2, 23, 188, 252. IV, 3, 89, 113.
Ariſtoteles, der angebliche, II, 149.
Armet III, 354.
Arnold Villanovanus, ſiehe Villanovanus.
Arrian III, 237.

Artephius II, 181.
Arvidſon IV, 311, 363.
Aesclepios I, 26.
Aegill II, 239.
Attalus IV, 384.
Augurelli II, 195.
Auguſt v. Sachſen II, 175, 198.
Auſtin III, 247.
Avenzoar I, 48, **57**. II, 107.
Averami III, 291.
Averrhoës I, **58**.
Avicenna I, 48, **57**, 85, 94. II, 81, 88, 107. III, 238, 339. IV, 90, 91, 115, 280.

Baco, Roger I, 48, 52, **62—65**, 66, 67, 68, 96. II, 157, 162, 163, 184, 225, 229. III, 99, 221, 222, 226, 339, 340. IV, 110.
Baco von Verulam I, **144**, 162, 164. II, 61.
Bährens II, 257.
Balard III, 365, 372.
Balduinus (Baldewein) II, 230. III, 234, 327. IV, 50.
Bancroft II, 136. IV, 400.
Barba II, 126. III, 341.
Barbara, deutſche Kaiſerin, II, 195.
Barbaroſſa IV, 181.
Barchuſen II, 116, **286**—288. IV, 192, 194, 361.
Barner II, **13**.
Baron III, 56, **242**. IV, 62.
Barruel IV, 225.
Barth IV, 191.
Bartholin I, 91, **122**. II, 115. III, 254. IV, 395.
Bartoletti IV, 405.
Baſilius Valentinus I, 48, **74—80**, 86, 88, 96. II, 9, 23, 26—28, 41, 53, 111 125, 158, 164, 167, 179, 184, 217, 222, 229, 236, 272, 292, 362. III, 3, 9, 28, 42, 64, 92, 94, 95, 99, 100, 177, 221, 223, 228, 229, 238, 239, 343—245, 250, 251, 260, 273, 297, 302—305, 311, 314, 323, 340, 346, 347 349, 351, 367. IV, 6, 10, 21, 50, 59, 83, 90, 92, 93, 98—110, 115, 116, 122, 123, 136, 139, 141, 144, 147, 150, 161—163, 169, 170, 174, 175, 177, 180, 181, 188—191, 195, 198, 199, 201, 204, 209—211, 217 275—277, 279, 282, 288, 299, 300, 307, 309, 312, 333, 336, 339—341, 343, 389.
Baſſe IV, 310.
Baudrimont II, 260.
Bauhin IV, 362.
Baumé II, 23, **115**, 299, 414. III, 37, 48, 71, 140, 147, 148, 156, 159, 163, 184, 227, 240, 292, 318, 341, 344. IV, 34, 62, 91, 103, 183, 187, 214, 223, 304, 310, 373.
Bayen III, 72, 144, **145**, **146**, 174, 206. IV, 94, 183.
Baylies IV, 377.
Beccari IV, 406.
Beccaria III, 140, 173.
Becher I, 150, 158, **177—180**, 182, 185, 186, 192, 193, 214. II, 21, 60, 82, 129, 149, 167, 248—250, 277, 288, 308. III, 5, 13, 44, 52, 101, 108—111, 121, 137, 170—174, 253, 260, 263, 298, 335, 342, 352. IV, 70, 74, 91—93, 97, 101, 106, 139, 161, 171, 176, 179, 186, 208, 240, 247, 283, 292, 336, 337, 344, 345, 352, 384.
Beckmann II, 133. IV, 398.
Bebdoes I, 382.
Begatello IV, 42.
Beguin II, **13**. III, 42, 251. IV, 192, 212, 343.
Bellovacenſis ſiehe Vincentius.
Benanci II, 114.
Benzenberg II, 259.
Beraud III, 129.
Berengarius Carpenſis IV, 181.
Bergman I, 158, **245—255**, 254, 264, 268, 272, 309, 310, 324, 336, 340, 347, 389. II, 8, 17, 29, 45—47, 64, 65, 70, 71, 74, 80, 84, 85, 87, 88, 129, 132, 255, 279, 290, 297, 300—302, 312—318, 355, 362, 363, 367, 415, 423, 424. III, 6, 10, 49, 52, 53, 56, 69, 71—73, 79, 92, 143, 144, 147, 157, 159, 165, 166, 173, 174, 185, 213, 216, 229, 231, 244, 283—285, 291, 318, 330, 337, 349, 362. IV, 9, 35, 36, 38, 39, 43—45, 55, 63, 64, 68, 69, 72, 73, 78, 80, 82, 85—87, 97, 103, 110, 111, 121, 136, 140, 142, 149, 154, 158, 159, 184, 195, 204, 215, 216, 220, 223, 236, 242, 277, 278, 282, 311, 316, 323, 349, 351, 354, 355, 362, 367, 373, 374, 380, 389, 405.
Bernhardt II, 131. III, 305, 312.
Bernoulli (J.) III, **181**, 227.
Berthier IV, 73.
Berthollet (A.) I, 332. III, 247, 311, 321.
Berthollet (Cl. L.) I, 288, 296, 316, 324, **329—339**, 355, 356, 358, 368, 369, 379. II, 73, 93, 134—136.

-324, 329, 368, 369,
:17, 418. III, 18, 55,
162, 164, 168, 207,
247, 251, 277, 289,
299, 310, 316, 319
27, 351, 353—357,
, 9, 11, 18, 23, 46,
166, 188, 204, 257,
298, 335, 337, 338,
373—378, 384, 402.
5, 367, 389, **390**—
), 441. II, 48, 49,
92, 95, 96, 98, 100,
339, 340, 379—384,
411, 420, 426. III,
), 82, 92, 96, 218,
273, 299, 322, 325,
344, 357—361, 365,
14, 17, 23, 41 46,
80, 82, 87, 88, 103,
130, 145, 220, 230,
269, 270, 272, 320,
355, 356, 364, 368,

min IV, 149.
96, 99, 406, 408.
, 198, 203, 218.

8.
. III, 273, 292. IV.

I, **331.** IV, 152,

, **326—330,** 250,
324. II, 74, 418.
161, 163, 184, 198,
9, 48, 49, 54, 55.
96, 308.
. III, 266, 268—270.

: Sylvius.
) II, **338.**
3, **197—201.** II,
, 24, 227, 251, 279,
311, 347—349, 354,
6, 11, 12, 26, 30,
62, 63, 65, 67, 76,
15—118, 127, 128,
172, 173, 183, 197,
229, 235, 251, 252,
274, 281, 306, 308,
342, 347. IV, 9, 22,
, 122, 176, 178, 185,
195, 199, 200, 242,
282, 284. 295, 334,
335, 341, 342, 346, 348, 354, 361,
365, 394.
Böttiher II, 130, **207.**
Bohm IV, 377.
Bohn III, 229. IV, **40.**
du Bois (Jacob) II, 113.
Bollstädt, Albert von, siehe Albertus Magnus.
Bondt III, 168, 236, 298, 299, 327,
366.
Bonnet III, 259.
Bonsdorf II, 95. III, 83. IV, 204.
Bonus (Petrus) II, 125, 217. IV,
132, 287.
Borel IV, 134, 135, 155.
Born I, 254. II, 168, 232. IV,
199.
Borri II, 199, 221.
Borrichius III, 254, **255.** IV, 395.
Boubet IV, 306, 390.
Bouillon-Lagrange I, 354. IV, 332,
358, 359, 364, 366, 368.
Boulanger III, 369.
Boulduc II, 115. IV, 20, 54, 190,
192, 282, 351, 361.
Boullay I, 423. III, 83, 84. IV,
238, 271, 272, 306, 319, 320, 324,
326, 328.
Bourdelin III, **43,** 246, 343. IV,
172, 362.
Bouffingault I, 426.
Boyle I, 145, 149, 158, **163—172,**
175, 181, 184, 193, 196, 281, 305.
II, 19, 22, 23, 58—60, 69, 129,
131, 159, 244, 274, 288, 294, 295,
307, 308, 346, 347, 362, 387, 402,
403. III, 5, 10, 25, 27, 43, 100,
107, 110, 112, 122, 129, 131, 136,
137, 170, 172, 173, 180, 189, 195,
196, 224, 227, 229, 233, 238, 240,
241, 244—246, 251, 254, 255, 259,
260, 305—307, 309, 317, 329—331,
347, 350, 352. IV, 7, 20, 21, 22, 40,
48, 50, 64, 86, 101, 105, 106, 112,
119, 120, 131, 133, 138, 149, 164,
171, 172, 178, 183, 191, 195, 199,
200, 203, 209, 218, 246, 249, 255,
281, 282, 307, 329, 335, 343, 344,
358, 367, 386, 389, 398.
Braconnot IV, 365, 366, 368, 388.
Bragadino II, 201, 220.
Brand, Alchemist, II, 233. III, 328,
329.
Brande III, 299. IV, 298.
Brandenburg IV, 81.
Brandes III, 158. IV, 112.
Brandt II, 63. III, 31, 92, 95, 96.
IV, 33, 92, 120, 123, 139, 142,

148, **152**, 154, 177, 197, 207, 210.
Braune IV, 179.
Bredberg II, 95.
Breithaupt IV, 204.
Bremser IV, 13.
Brisson III, 292. IV, 278.
Brogniart III, 233.
Brossan IV, 135.
Browall IV, 92.
Brown IV, 370, 395.
Brugnatelli II, **333**. IV, 154, 317, 358, 379.
Brun III, 131.
le Brune IV, 193.
Brunfels II, **113**. IV, 362.
Buch I, 441.
Buchner IV, 363.
Bucholz (Buchholz) (C. F.) I, 342. II, 76, **118**. III, 54, 150, 158, 301, 310, 365. IV, 14, 49, 82, 89, 112, 145, 154, 155, 161, 188, 358, 377, 386, 408.
Bucholz (W. H. S.) III, 39. IV, 74, 311.
Bucquet I, 325. III, 266, 284. IV, 346.
Budé III, 229. IV, 206.
Buffon II, 84, **311**. III, 96, 118, 174. IV, 62, 74, 81, 177, 224.
Buniva I, 354.
Bunsen IV, 98.
Burrhus siehe Borri.
Bussius IV, 20.
Bussy III, 92, 289.
Buttmann IV, 86.

Cadet II, 115. III, 246, 292, 293, 344. IV, 37, **98**, 183, 304.
Cäsalpinus II, **403**. III, 132, 238, 290. IV, 152.
Caëtano II, 202.
Cahours I, 426.
Camillus Leonardus IV, 84.
Canton IV, 52.
Cap II, 127.
Cappel II, 167, 254. III, 254.
Cardanus III, **105**, 119, 132, 149. IV, 71, 84, 86, 152, 222, 305.
Carl IV, 185.
Carlisle II, 330. III, 274.
Carny IV, 39.
Carpensis (Berengarius) IV, 181.
Carter II, 195.
Cartesius II, **386**.
Cartheuser (F. A.) II, **116**. IV, 9.
Cartheuser (J. F.) II, **116**. IV, 284.
Casamila I, 65.
Casciorolus IV, 42.
Castro (Johannes de) IV, 59.
Cavendish I, 152, 158, 225, **230**—**236**, 240, 250, 268, 272, 308—310, 362. II, 70, 329. III, 37, 153, 154, 157, 161, 167, 174, 184, 187, 210, 211, 216, 229, 231—233, 235, 261, 262, 264—273, 276, 277, 281, 285, 288, 306, 315, 348. IV, 9, 35, 49, 96, 179, 249, 296, 412.
Caventou IV, 411.
Chabanneau IV, 225.
Chaptal I, 289. II, **134**—137. III, 214. IV, 64, 338.
Chardenon I, 318. III, 149.
Charlard IV, 94.
Chastenay IV, 102.
Chataigne II, 230.
Chaussier III, 316.
Chenevix I, 363. II, 284. III, 310, 363. IV, 166, **227**, 228, 346.
Chesne, J. du, vergl. Quercetanus.
Chevallier IV, 380.
Chevillot IV, 89.
Chevreul I, 420. II, 136. IV, 22, 262, 386—389.
Chinesen — Alchemie bei den II, 1[illegible]
Chiron I, 26.
Christian IV. von Dänemark II, 1[illegible], 199.
Cioni III, 275.
Clajus II, 234.
Clark II, 410. III, 333.
Clarke IV, 44.
Clayton III, 224.
Clemens Alexandrinus II, 1[illegible]
Clément II, 136. III, 295, 296, 3[illegible], 320, 321, 371.
Cleopatra II, 148.
Clouet IV, 143, 375.
Cluzel III, 321.
Cnöffel IV, 89.
Cnoll III, 341.
le Cointe IV, 206.
Colin III, 366. IV, 320, 32[illegible], 3[illegible]
Collet-Descotils IV, 80, **289**, 3[illegible]
Columella IV, 5.
Condorcet III, 212.
Configliachi II, 333.
Conring I, 91, **134**. II, 2[illegible]
Constantin von Carthago II, 1[illegible]
Constantini IV, 350.
Cor (Coeur, Cuer) le, siehe [illegible] Cor.
Cordus II, 10, 113. IV, 2[illegible], 3[illegible], 304, 312.
Cornarius II, 115.
Cornette IV, 305.

s III. von Toscana III, 291.
s II, 22.
nvaur IV, 310, 334.
is III, 371.
I, 44.
r, J. A. II, **44**. IV, 157.
von Kraftheim II, 29.
rd III, 163. IV, 44, 47.
II, 153, 160, **163**, 344. IV,
4, 385, 390.
II, 175.
, 90, **113**. II, 114. III, 9,
IV, 19, 108, 192, 202, 212,
61.
bt II, **45**, 46, 80, 87. III,
V. 42, 78, 85, 157—159,
223.
IV, 395.
)ank II, 331, 332. III, 289,
96, 364. IV, 47.
I, **226**.
s II, 328.
au III, 59, 310, 354. IV,
, 16, 376.

IV, 317, 324—327, 338.
rre IV, 13.
g III, 258.
I, 296, 362, **363—368**,
89, 396. II, 77, 369—374,
379, 388—391, 425, 426.
7, 299. IV, 262, **413**.
rates II, 105.
v. Siebenbürgen, Alche-
I, 252.
vergl. d'Arcet.
q IV, 48, 155, 338.
on III, 210.
on II, 18.
E.) IV, 226.
H.) I, 296, 374, **375—383**,
86, 387. II, 137, 281, 282,
338, 373, 390, 419, 420.
8—21, 60, 80, 81, 83,
7, 188, 217, 236, 247—
92, 299, 311, 333—335, 344,
51, 356—358, 360, 361, 363
, 370—372. IV, 11—18,
, 55, 66, 70, 75, 110, 151,
94, 226, 412.
(J.) I, 383. III, 358, 364—
71. IV, 129, 130.
ille II, 134.
197, 220.
IV, 123.
n II, 329. III, 168, 217,
274, 287, 296, 298, 327,

Delametherie, siehe Metherie, de la.
Delisle, Romé, II, 80, **85**.
De l'Isle, Alchemist, II, 232.
Delius, H. F. II, 29, **63**. IV, 38, 135.
Delle, M. de, II, 196.
Del Rio IV, 80.
Demachy I, 193, 208. II, 116, **131**, 297. III, 26, 46, 147, 159, 189, 257, 258. 281, 352. IV, 130, 135, 197.
Demeste IV, 141.
Democritos I, **27**. II, 20. IV, 70, 161.
Democritos, der angebliche, II, 149, **152**, 162, 232. IV, 28, 185.
Democritus (Christianus) IV, 370.
Derosne IV, 346, 408—410.
Desaguliers II, 328.
Des Cartes, siehe Cartesius.
Deschamps IV, 407.
Descotils, siehe Collet-Descotils.
Desfosses IV, 306.
Desormes II, 136. III, 59, 295, 296, 306, 320, 321, 371. IV, 225.
Deyeux III, 302. IV, 159, 247, 368, 405.
Dickinson II, 180. III, 255.
Dierbach II, 176. 210.
Diesbach IV, 370.
Dilherr II, **239**.
Diodor II, 121. III, 253.
Dioscorides I, **32**, 33, 36, 41, 52. II, 25, 26, 28, 51, 105. III, 8, 23, 27, 28, 98, 103, 237, 301, 345. IV, 4, 24—27, 47, 48, 51, 56, 79, 89, 90, 97, 100, 104, 107, 113, 114, 116, 121, 132—136, 143, 146, 164, 165, 167—169, 172, 173, 180, 184, 332, 339, 377, 382, 383, 392, 400, 403, 406.
Dippel II, 177. IV, **370**, 394.
Disjonval IV, 402.
Dizé II, 135. IV, 39.
Döbereiner I, 384. III, 169. IV, 81, **226**, 227, 238, 244, 262, 269, 271, 299, 327—329, 338, 356, 364.
Dörrfurt IV, 358.
Dollfuß III, 312.
Donovan IV, 366.
Dossie II, 131. III, 244, 306,
Dovin III, 240.
Drebbel II, **126**. III, 305. IV, 131, 398.

Dubois II, 206.
Ducas (Michael) IV, 59.
Duchesne, siehe Quercetanus.
Duclos II, **61**. III, 120. IV, 354.
Dufay II, 328. III, 330.
Duhamel I, 158, 207, **218—220**. II, 63, 130, 132, 399. III, 55, 69, 240, 259, 330. IV, 31—34, 36, 37, 123, 304, 308, 341. 348.
Dulong I, 384, 401, 411. II, 395, 396. III, **21**, 22, 83, 235, 273, 334, 361, 366. IV, 227, 244, 355.
Dumas I, 296, 315, 404, 418, **421—427**, 437. II, 397. III, 187. IV, 216, 238, 271, 272, 320, 324, 326, 328, 330, 391. 402, 411.
Du Monceau, siehe Duhamel.
Durande I, 324. IV, 334, 353, 368.

Ebner IV, 115.
Eck, Paul, III, 119. IV, 199.
Eckartshausen II, 259.
Edwards IV, 89.
Eggertz IV, 77.
Egypter, siehe Aegypter.
Ehrhart III, 368.
Einhof II, 137.
Ekeberg I, 349, 389. III, 92. IV, 68, **77**, 145.
d'Elhujart I, 246. III. 92. IV. 69, 78.
Eller I, 158, **204—205**, 206, 208. II, 398. III, 114, 189, 256, 259.
Elsholz III, 196, 306, 367.
Enée III, 298.
Engelhart III, 333. IV, 162.
Engeström II, 21, 45, 46. IV, 64, 159.
Epicur II, 385.
Erastus I, 90, **107**. II, 247.
Erdmann IV, 356.
Erman III, 96. IV, 13, 226.
Ernst Ludwig von Hessen-Darmstadt II, 172, 210.
d'Espagnet II, 219, 223, 234.
Ettmüller II, **13**. IV, 60, 212.
Ettner II, 250.

Fabbroni II, 136. IV, 298.
Fabricius IV, 118.
Falloy II, 113.
Faraday I, 296, 403, **404—410**. II, 340, 410. III, 93, 188, 284, 300, 351, 360, 366. IV, 143, 378.
Faucehy II, 194.
Faujas de St. Fond II, 127.
Du Fay, siehe Dufay.
Ferber IV, 162.
Ferdinand III, deutscher Kaiser, I. 171, 199, 219.
Festus IV, 114.
Le Fèvre, siehe Lefèvre.
Figuier III, 289.
Figulus II, 233.
Fischer II, 364—366. III, 150. IV. 308, 362.
Flamel I, 48, **79**. II, 157, **174**, 181, 182.
Fontana III, **209**, 258, 288, 28.
Fontaineu IV, 74.
Forchhammer IV, 89.
Fordyce III, 150.
Forense II, 198.
Formey II, 117.
Fortin III, 272.
Fortunius Licetus III, 327.
Fourcroy I, 289, 296, 316, **324—329**, 350, 353. II, 73, 284, 306, 317, 377, 417, 418. III, 7, 55, 73, 96, 160, 162, 164, 214, 262, 263, 272, 273, 277, 293, 294, 296, 299, 312, 316, 319, 334. IV, 44, 45, 55, 64, 89, 99, 103, 135, 187, 221, 237, 256, 266, 306, 317, 318, 325—327, 332, 335, 252, 353, 357, 360, 363, 364, 368, 375, 380, 381, 386, 394, 407.
Franck v. Franckenau II, 244.
Franklin II, 328.
Franz I, deutscher Kaiser, III, 291
Franz Karl, Herzog von Lauenburg I, 173.
Fremy IV, 145, 387.
Frieben IV, 218.
Friedrich von Holstein III, 291.
Friedrich II. von Preußen II. 200.
Friedrich von Würtemberg II. 198, 201, 205.
Friedrich Wilhelm von Brandenburg I, 174.
Frobenius IV, 299, 302—305, 312.
Fuchs (J. R.) II, **93—95**. III 372. IV, 72, 104, 130, 186, 204.
Fuchs (L.) II, 113.

Gadolin I, 246, 349. III, 53. IV 68.
Gahn I, 246, 256, 264, 389. II, 47—49, 84, 129. III, 330. IV, 43 77, 354.
Galenus I, **37**, 47, 85, 94, 140 II, 106, 146. III, 28. IV. 10, 190 383.
Galilei I, **143**.
Gallisch IV, 124.

Galvani II, **329**, 330.
De la Garaye IV, 407.
Garlandus, siehe Hortulanus.
Gaßmann II, 187.
Gaultier de Claubry III, 372.
Gay-Lussac (J.) IV, 365.
Gay-Lussac (L. J.) I, 296, **368—374**, 379, 380, 429, 431. II, 281, 376—379, 406. III, 18—20, 22, 60, 81, 166, 187, 235, 248, 273, 311, 316, 317, 325, 333, 344, 354—357, 360, 363, 364, 366, 370—372. IV, 13—18, 23, 46, 129, 145, 237, 244, 258—261, 263, 268, 269, 271, 272, 298, 299, 306, 319, 320, 325—327, 353, 378, 379, 411.
Gay-Lussac u. Thénard I, **385—388** (vergl. bei jedem derselben).
Geber I, 46, 48, **51—56**, 62, 64, 69, 165. II, 20, 22, 24—26, 28, 40, 125, 162, 165, 166, 178, 220, 246, 271, 343, 398, 402, 421, 422. III, 3, 9, 28, 63, 77, 94, 97, 98, 104, 106, 119, 130, 170—173, 176, 177, 220, 224, 225, 228, 237, 239, 242, 301—303, 322, 336, 339, 345, 348, 349, 351. IV, 5, 10, 20, 28, 35, 58, 90, 91, 94, 100, 107, 115, 128, 132, 133, 135, 136, 144, 147, 161, 165, 168, 169, 174—176, 182, 185, 189, 196, 197, 200, 201, 208, 209, 216, 273, 331, 333, 339, 340, 342, 347, 365, 367.
Gehlen III, 93. IV, 73, 87, 155, 228, **363**, 377.
Geiger I, 436.
Gellert II, 297.
Gellius IV, 57.
Gengembre III, 266, 318, 334.
Gentilis de Fulgineo II, 110.
Geoffroy (Cl. J.) I, **216**. II, 61. III, 65, 241, 256, 274, 306, 312, 330, 341—343. IV, 14, 60, 61, 93, 103, 122, 249, 278, 351, 371, 372, 384, 389, 395, 396.
Geoffroy (Sohn des Vorhergehenden) IV, 111.
Geoffroy (St. J.) I, 158, **213—216**, 218, 251. II, 23, 69, 115, 251, 279, 290, 295—297, 298, 423. III, 45, 115, 224, 246, 318. IV, 20, 122, 139, 302—304, 370, 371, 389, 395.
Georgi IV, 74.
Gesner (J. A.) IV, 157.
Gesner (C.) II, **83**. III, 289, 290. IV, 118, 300, 393.
Gilbert aus England IV, 180.
Gilbert (L. W.) II, 419. III, 319. IV, 14, 125.
Gilbert (W.) II, 328.
Gilpin IV, 278.
Giorgi III, 275.
Giroud IV, 39.
Girtanner III, 40, 42, **160**, 217, 311, 333, 335, 353. IV, 46, 266—268.
Givry II, 60.
Glaser II, **12**, 21, 115. IV, 19, 191. 361.
Glauber I, 91, **128—133**, 178. II, 21, 25, 29, 42, 57, 69, 114, 127, 128, 242, 287, 293, 295, 302, 345. III, 10, 66, 78, 224, 227—229, 234, 238, 241, 244, 250, 307, 323, 347—350, 352, 362. IV, 7, 20, 21, 22, 40, 72, 88, 96, 97, 101—104, 108, 109, 119, 123, 133, 136, 149, 164, 166, 170—172, 197, 199, 200, 202, 208, 212, 216—218, 249, 309, 321, 334, 335, 351, 393, 395, 404, 405, 413.
Gmelin (Chr.), I, 392, 403. II, **100**. IV, 41, 67.
Gmelin (J. C.) II, **100**.
Gmelin (J. F.) II, **100**, 133. III, 163.
Gmelin (J. G. d. A.) II, **100**.
Gmelin (J. G. d. J.) II, **100**.
Gmelin (L.) I, 441, f. II, 81, **160**, 101. III, 360. IV, 328, 330, 353, 364, 378.
Gmelin (P. F.) II, **100**.
Gobet II, 127. III, 131.
Göckel IV, 134.
Göttling II, 23, 65, 117. III, 154, **158**, 159. IV, 38, 45, 66, 284, 317, 335.
Gomes IV, 407, 408.
Goulard IV, 342.
Gould III, 306.
Gravenhorst III, 240, 309.
Gray II, 328.
Gregor III, 92. IV, **76**.
Gregory I, 436.
Gren I, 342, 349. II, 306, 326, 399, 419. III, 7, 148, **150**, 151, 157, 158, 160, 211, 216, 288. IV, 296, 386, 391, 394.
Grethser II, 247.
Grew IV, 52.
Griechen I, 24.
Grosse II, 297. III, 102. IV, 304, 348, 351.
Grotthuß II, 336. IV, 378.

Grüzmacher IV, 390.
Gualdus II, 181.
Guericke I, 181. II, 328.
Guerin-Parry IV, 356.
Güſtenhöver II, 204.
Guimet IV, 67.
Gulielmini II, 83, **404.**
Guyton de Morveau I, 296, 316, **317—324.** II, 23, 167, 255, 284, 303, 316, 415—418. III, 59, 147, 149, 150, 160, 162, 211, 285, 289, 292, 293, 295, 312, 365. IV, 34, 38, 39, 44, 67, 68, 123, 143, 225, 266, 305, 306, 313, 353, 368, 373, 374.

Hänle I, 436.
Hagemann III, 365.
Hagen II, **117.** IV, 35, 38.
Hagenborn IV, 360.
Hahnemann II, 131, 399. III, 24, 42, 319. IV, 95, 135.
Haimo II, **156,** 184, 233.
Hain II, 232.
Hales III, 32, 127, 139, 140, 173, **182,** 183, 187, 197, 200, 206, 233, 246, 273, 281, 348.
Haller, A. v., I, 212.
Halley IV, 206.
Hamel, du, ſiehe Duhamel.
Hanemann IV, 177.
Hankwitz III, 330, 332. IV, 302, 303.
Harbach II, 171, 199.
Harbouin IV, 24.
Hare II, 24.
Harris IV, 186.
Hartmann II, **18.**
Harun al Raſchid I, 51.
Haſſenfratz II, 424. III, 272. IV, 243.
Hatchett I, 363. III, 54, 92. IV. 77.
Hauch III, 217.
Haupt III, 337.
Hausmann (J. F.) II, **19,** 92.
Hausmann (J. M.) IV, 402.
Hauy I, 351, 352. II, 80, 81, 85, **86,** 88—96, 404—407, 409. IV, 49, 68.
Hawskbee III, 196, 214.
Hayek, Th. v., II, 196.
Hebenſtreit I, 255, 264.
Heeren IV, 326.
Heim IV, 204.
Heinrich VI. von England II, 193.
d'Hellancourt III, 272.
Hellot I, 158. **216—218.** II, 130. III, 12, 234, 330, 332, 337 IV, 61, 123, 124, 156, 304, 322 323, 399, 401.
van Helmont (Fr. Merc.) II, **109.**
van Helmont (J. B.) I, 86, 90, **116—127,** 135, 136, 140. II, 56, 57, 69, 158, 162, 164, 166, 176, 241—243, 273, 344, 354, 386. III, 24—26, 29, 32, 51, 62, 66, 77, 124, 170, 178, 179, 188, 190, 224, 227, 232, 243—245, 251, 259, 262, 269, 284, 285, 314, 325, 336, 349. IV, 11, 72, 95, 163, 171, 234, 235, 246, 248, 249, 289, 291, 347, 360, 393, 414.
Helvetius II, 169.
Henckel (J. F.) II, 61, 305. III, 49, 254, 343. IV, 92, 120, 148, **154,** 157, 204.
Henkel (G. M. G.) IV, 308.
Hennel IV, **333,** 326.
Henry (Th.) III, **160.**
Henry (W.) III, **161,** 247. 289, 354. IV, 380.
Henſhaw II, 231.
Heraclides II, 104.
Heraclit I, 29. II, 268.
Heras II, 104.
Hermann III, 92. IV, 124, 125.
Hermbſtädt I, 264, 342. II, 73, 115, **126,** 137. III, 24, 160 IV, 311, 317, 332, 349, 352, 357, 374, 405.
Hermes Trismegiſtus II, **145—148.**
Herodot I, 23. III, 237. IV. 56, 126, 137, 208, 382.
Herophilos II, 104.
Herſchel III, 316.
Hever IV, 68.
Hiärne II, **19,** 61, 100. III, 9, 62, 127. IV, 157, 363.
Hjelm III, 92. IV, 80.
Hieronymus IV, 28.
Higgins II, 388, 390. III, 261, 36. IV, 172, 204.
Hildebrandt II, 326. III. 6.
Hindenburg III, 151.
Hiob II, 148.
Hippocrates I. 26. 140 II, 52 286. IV, 382.
Hirſch, L. v., II, 239.
Hiſinger I. 395, 400, 401. II, 33 III, 53, 93. IV. 69, 87.
Hobſon IV, 120.
Höfer (H. F.) III. 344.
Höfer (F.) III. 340. IV. 274.
Hoffmann (G. A.) II, 129.
Hoffmann (Fr.) I, 158, **193—196.**

205, 209. II, 19, 61, 182. III, 10, 54, 63, 100, 115, 116, 172, 224, 246, 251, 280, 281, 284, 285, 293, 317, 332. IV, 52—54, 58, 60, 63, 138, 156, 187, 212, 213, 264, 283, 301, 303, 304, 308, 313, 314, 317, 321, 362, 367, 396, 398
Hofmann (F. C.) IV, 407.
Hofmann (J. M.) II, 19.
Holker III, 306.
Hollandus (J.) I, 48, **72**, 73. II, 157, 221, 226, 231. III, 243, 244, 336. IV, 19, 20, 50.
Hollandus (J. J.) I, 48, **72**, 73. II, 157, 164, 180.
Holme IV, 49.
Homberg I, 158, **181—183**, 185, 213—215. II, 19, 23, 69, 167, 251, 254, 355, 402, 404. III, 9—11, 29, 30, 62, 114, 124, 170, 308, 331, 336, 342. IV, 50, 64, 65, 119, 137, 363, 396.
Honauer II, 201, 253.
Hooke II, 288. III, 131, **133**, 134, 171, 191, 199.
Hope III, 53. IV, 47.
Hortulanus II, 147, **156**, 166. IV, 347.
Houton-Labillardière IV, 244, 357.
Howard IV, 379, 386.
Hoy IV, 52.
Hugens IV, 307.
Humboldt I, 369, 372, 373, 429. II, 137, 377. III, 160, 273. IV, 46, 80.
Hutchins IV, 179.
Hutton III, 240.

Jacobi IV, 186.
Jacquin (J. v.) III, **38**, 58, 184.
Jacquin (N. J. v.) III, **38**. IV, 80.
Jamblichos II, 145.
Javary II, 261.
Le Jay de Suvigny IV, 66.
Jeanetty IV, 225.
Jeßner IV, 134.
Ilſemann IV, 87, 131.
Imperato III, 290.
Ingenhouß II, 137. III, 208, 210, 298. IV, 46.
Johann XXII, Papſt, II, 192.
Johann von Brandenburg II, 186.
Johann Georg II. von Sachſen I, 174.
Johann von St. Amando IV, 393.
Johannes Actuarius II, 108.
Johannes, der Evangeliſt, II, 149.
John IV, 88, 125, 353, 386.
Johnſon IV, 185, 280.
Iſidorus Hiſpalenſis III, 2, 3, 94, 253. IV, 58, 114, 137, 160, 173, 174, 196, 398.
Iſle, de l', ſiehe Deliſle.
Iſle, de l', Alchemiſt, II, 232.
Iſraeliten I, 24.
Ittner IV, **376**, 377.
Jüngken II, **116**.
Julius Heinrich, Herzog von Lauenburg, I, 173.
Julius Maternus Firmicus II, 4, 151, 220.
Juncker I, 193. III, **114**, 128, 129, 149, 330. IV, 177, 179, 213, 242, 249, 264, 284, 405.
Juſti IV, 43, 111.

Kaim IV, 78, 85.
Kalib, Sultan, II, 193.
Kant II, 325.
Karſten III, 24, 150, 350. IV, 125, 225.
Keir III, 163, 232, 277, 284.
Kelley II, 197, 203, 220.
Kennedy IV, 37.
Kepler II, 126.
Keppler I, **142**.
Kerfring IV, 108.
Keſtner IV, 353.
Kindt IV, 395.
Kircher II, **218**. IV, 212.
Kirchhof, Alchemiſt, II, 172.
Kirchhoff IV, 187, 238, 406.
Kirchmayer III, 328.
Kirkeby II, 194.
Kirwan I, 226, 363. II, 67, 70, 73, 74, 305, 315, 355. III, 6, 11, 69, 147, **153**, 154, 156, 158, 161—163, 174, 187, 251, 264, 267, 276, 288, 289, 309, 319, 334, 353. IV, 38, 49, 76, 143.
Klaproth I, 296, 340, 341, **342—349**, 351, 355, 395, 411, 414. II, 29, 66, 75, 76, 81, 88, 91, 93, 101, 117, 240, 409. III, 24, 53, 54, 58, 92, 150, 160, 275, 310, 331, 337. IV, 8, 36, 37, 47, 49, 61, 67—70, 72, 73, 76, 80—82, 86, 87, 110, 140, 150, 151, 166, 204, 363, 369, 412.
Kleiſt II, 328.
Klettenberg II, 203.
Knape IV, 390.
Knight IV, 225.
Koffsky II, 158.

Kortüm II, 257.
Koſegarten IV, 358.
Krafft III, 328, 329.
Kraft IV, 74.
Kranz III, 38.
Kratzenſtein III, 254.
Kriel IV, 187.
Krohnemann II, 202.
Krüger III, 372.
Kunkel I, 149, 158, **173—177**, 178, 180, 181, 184. II, 22, 29, 44, 60, 115, 129, 131, 159, 164, 168, 181, 243, 244, 251, 277. III, 5, 26, 30, 44, 55, 62, 63, 100. 108, 124, 125, 126, 170, 172, 174, 228, 234, 245, 246, 261, 265, 291, 302, 303, 305, 323. 325—329, 331. IV, 7, 8, 40, 50, 63, 91, 101, 119, 130, 131, 133, 153, 162, 176, 178. 185, 190, 193, 194, 199, 200, 201. 203, 207, 209, 210, 214, 215, 219, 283, 295, 308, 345, 348, 394, 396, 412.

Laaz II, 195.
Lambe III, 354
Lamotte IV, 149.
Lampadius II, 66. III, 93, **320**, 321. IV, 11, 204, 369.
Lana IV, 50.
Landriani III, 209.
Lane III, 283.
Langsdorff III, 151.
Laplace I, 289, 312. II, 329, 377. III, 160, 208, 266, 268, 271, 274, 286.
Laporte-Dutheil III, 220.
Lasius III, 344.
Laskaris II. 207, 210.
Laſſaigne IV, 380.
Laſſone III, 262, 293. IV, 120, 350.
Laubet IV, 326.
Laugier IV, 81.
Lauraguais II, 131. IV, 304, 310, 334.
Lauwerenburgh III, 168, 217, 236, 296, 298, 299, 327, 366.
Lavoiſier I, 145, 274, 283, 292, 295, **299—315**, 316, 317, 322, 319, 324, 326, 327, 329—335, 340. II, 17, 24, 73, 134, 255, 280—282, 302. 329, 349, 367, 377, 400, 417—420. III, 7, 16—18, 41. 57, 69, 80. 141, 144—148, 151, 154—156, 159. 160, 162, 165, 166. 168, 171—174. 186—188, 198, 203, 204, 206—208, 210, 212—214, 216, 231—233, 235, 257, 258, 265—272, 274, 284—289, 292, 293, 299, 310. 316, 332—334, 343, 353. IV, 11, 45, 52, 64, 66, 75, 145, 148, 177. 183, 237, 242, 243, 248—257, 260, 261, 265, 266, 268, 282, 284, 285, 296—298, 305, 335, 337, 338, 385. 404.
Leblanc II, 135, 405, 408. IV, 39, 159.
Leca IV, 199.
Le Cor (Coeur, Cuer) II, 194.
Lefébvre (Lefèvre) II, **19**, 115, 274, 398. III, 42, 120. IV, 148, 245, 350.
Legay II. 131.
Le Jay de Suvigny IV, 66.
Lehmann (J. C.) IV, 360.
Lehmann (J. G.) IV, 78, 81. 154.
Leibnitz II, 190. III, 254, 328, 368.
Leidenfroſt III. 257.
Lelièvre IV, 39.
Lemere III, 240.
Lemery (L.) I. **185**, 214. II, 399. III, 221, 224, 225, 342, 343. IV, 65, 122, 123, 139. 144, 149, 183, 192, 246, 354, 367.
Lemery (N.) I, 158, 181, **183—185**, 213, 218. II. 7, 12, 13, 115, 278, 308, 403. 404. III, 4, 13, 14, 25, 29, 31, 32, 37, 44. 54, 56, 62. 65, 66, 74, 75, 78, 108, 123, 141. 152, 170, 173. 223, 224, 238, 240. 245, 260, 261. 263, 264 273, 305. 311. 312, 317, 323, 342. IV. 19, 29, 91, 92, 96, 97, 101, 102. 105—107. 111, 112, 119, 122, 136. 139, 141, 147, 148. 155, 175. 183. 186, 190—194, 200, 203, 212. 213, 240, 245, 281, 282, 290. 291. 307, 312, 333, 336. 342. 345. 352. 354, 358, 360—362, 365. 393.
Le Mort, ſiehe le Mort.
Lentilius II, 60.
Leo Africanus II, 106.
Leonhardi IV. 82. 97. 316.
Leontius IV, 67.
Leopold I, deutſcher Kaiſer, II. 172. 199.
Le Roy, ſiehe le Roy.
Le Royer, ſiehe le Royer.
Leucippus II. 385.
Lewis IV, 71. 223.
Leyſſer II, 176.
Libavius I, 90, **112—115**, 116. II. 7, 11, 15, 18, 24, 43, 55, 56. 114, 158, 167, 218, 405. III. 42. 50, 103, 105, 172, 178. 215. 223. 238, 239, 250, 279, 297, 302. 304. 305, 308, 313, 314. 317. 340, 346.

347, 351, 367. IV, 7, 21, 60, 62, 70, 84, 86, 91, 95, 97—101, 105, 107, 108, 111, 112, 118, 121, 122, 130, 136, 141, 144, 152, 153, 163, 164, 170, 176, 183, 185, 189, 192, 195, 197, 202, 203, 217, 240, 245, 280, 281, 282, 288, 301, 305, 312, 321, 333, 342, 343, 357, 359, 361, 366, 391—393, 403.
Licetus III, 327.
Lichtenſtein IV, 360.
Lieber, ſiehe Craſtus.
Liebig I, 296, 373, 404, 413, 418, **427—437**. II, 410. III, 361. IV, 237, 262, 272, 321, 324, 328, 330, 361, 364, 379, 381, 402
Liebig u. Wöhler I, **438—440**, (vergl. bei jedem derſelben).
De la Ligerie IV, 102, 103.
Limburg II, 297.
Link (H. F.) II, 326. IV, 69.
Link (J. H.) IV, 157.
Linné I, 245. II, 46, 80, 82, 84, 91. IV, 79, 157.
Liſter III, 244.
Lobetti II, 114.
Löhneiß IV, 118.
Löwig III, 372.
Lorgna IV, 34.
Loris, Guillaume de, II, 185.
Lowitz II, 135. III, 289. **346**. IV, 11, 47, 204, 277, 278, 304, 334, 405.
Lubbock III, 161, 164, 165, 212.
de Luc III, 189.
Lucas, Paul, II, 181.
Ludolf IV, 186, 310.
Ludovici II, 116. III, 29. IV, 352.
Lullus, Raymund, I, 48, **67—72**, 75. II, 20, 22, 23, 28, 110, 148. 157, 162, 164, 171, 174, 178—180, 184, 193, 216, 217, 221, 223, 225, 235, 237, 271. III, 99, 152, 221, 227, 228, 242, 244, 245, 302, 339, 349. IV, 6, 162, 174, 175, 182, 194, 201, 274, 277, 279, 281, 282, 286, 299, 306, 307, 340, 352, 393.
Luther II, 238, 246.
de Luyart, ſiehe d'Elhujart.
Luzuriaga III, 211.

Macaire IV, 330, 347.
Macbride III, 37, 38, 184, **282**, 283. IV, 296.
Macgregor III, 351.
de Machy, ſiehe Demachy.
Mackenzie III, 292.
Macnab III, 306.
Macquart IV, 81.
Macquer I, 158, **220—224**, 268, 325, 330. II, 8, 24, 130, 131, 305, 414. III, 16, 31, 41, 49, 50, 52, 56, 115, 118, 141—143, 147, 150—152, 156, 159, 186, 212, 234, 246, 260, 265, 287, 288, 292, 336. IV, 51, 52, 71, 74, 87, 95, 96, 103, 136, 177—179, 187, 192, 223, 242, 282, 284, 310, 315—317, 323, 337, 346, 355, 372, 385, 390, 394 399—401.
Magellhaens III, 209.
Maginus IV, 42.
Magnus I, 392. II, 410. III, 372.
Malouin II, **115**. IV, 120, 123.
Mamugnano, ſiehe Bragadino.
Marcet I 401. II, 24. III, 322. IV, 330, 347.
Marcus Graecus III, **220** f., 226. IV, 273, 392.
Maret I, 324. IV, 353, 368.
Marggraf I, 158, **208—211**, 212, 303. II, 29, 63, 69, 115, 132. III, 47, 49, 52, 53, 114, 229, 256, 257, 330, 332, 333, 336, 337, 368. IV, 8, 33, 36, 37, 43, 44, 52, 55, 61, 63, 64, 67, 93—95, 120, 137, 138, 172, 199, 200, 203, 216, 223, 349, 350, 354, 363, 395, 404, 405.
Marherr II, 297.
Maria II, 150.
Martini II, 171.
Martius IV, 5.
Martmeyer IV, 301.
Maſſon IV, 306.
Matheſius IV, 117, 118, 153.
Mathioli IV, 162
Matteucci IV, 347.
Mayer, J. T., III, 151, 217.
Mayerne, ſiehe Turquet.
Mayow II, 294, 347. III, 14, 15, 131, **134**, 135, 171, 173, 181, 186, 191—194, 196, 197, 199, 206, 214, 224, 225, 230, 232, 244, 260, 309, 310. IV, 22, 148, 290.
Medina (Bartholom. v.) IV, 198.
Meibinger II, 177.
Meißner IV, 81, 125, 411.
Melanchthon II, 246.
Melich II, 114.
Menecrates IV, 384.
Menghini IV, 139.
Menon IV, 372.
Mercati IV, 84, 86.
Merlin II, 156.
Merret II, 127, 131. III, 306.

Merſenne IV, 206.
Metherie, de la, III, **147**, 160, 163. 265. IV, 373. 390.
Meuder III, 343. IV, 103.
Meun, Jean de, II, 185.
Meusnier II, 377. III, 272, 293.
Meyer (J. C. F.) III, 92, 368. IV, 38, 39, 45, 62, 73, 140, 159.
Meyer (J. F.) III, 16, 34—42, 317, 318. IV, 214, 341, 373.
Michael Pſellus, ſiehe Pſellus.
Michaelis II, **239**.
Milly IV, 224.
Milner III, 232.
Minderer IV, 341.
Mitſcherlich I, 296, 392, 403, 411, 413, **414—418**. II, 81. 92, 93, 95, 96, 396, 397, 407—409. III, 250, 338. IV, 73, 89, 364.
Mobel IV, 355.
Mohs II, 81, **97**, 98. 99.
Monceau, du, ſiehe Duhamel.
Monge I, 288, 320, 331. II, 134. III, 162, 268, 269, 272. IV, 143.
Monheim IV. 94.
Monnet III, 92, **159**, 369. IV, 43, 92, 158, 190, 349, 353.
Monro IV, 35, 366.
van Mons III, 59, 169, 363. IV, 46.
Montamy IV, 86.
Montet IV, 37.
Morechini III, 371.
Morienes II, 182, 233.
Morne II, 190.
Morozzo III. 289.
le Mort II, **116**. IV, 155, 193.
Mortimer IV, 303.
Morveau, ſiehe Guyton.
Moſander I, 392. III, 53. IV, 69.
Moſer II, 121, 123, 148.
Moult IV, 52.
Müllenfels II, 206.
Müller (P.) IV, 341.
Müller v. Reichenſtein I, 348. III, 92. IV, 109, 110.
Mulder IV, **238**, 239.
Mundan II, 180.
Murray III, 93, 299, 357, 358, 366.
Muſſchenbroek II, 328.
Muſſin-Puſchkin IV, 81, 225.
Mynſicht I, 90, **112**. II, 114. IV, 189, 351.

Naumann II, 81, **101**.
Navier IV, 308.
Neiſſe, Ludwig v., II, 213.
Neri II, 127, 131. IV, 162, 217.
Nettesheim II, **214**, 229.
Neumann I, 158, **202—204**, 208. II, 115. III, 30, 46, 56, 114. IV, 20, 54, 91, 123, 193, 362, 365.
Newman II, 24.
Newton I, 225. II, 290, **300**, 310. III, 6. 125, 170, 189, 227. 255, 291. IV, 137, 302. 303.
Nicholſon II, **330**. III, 274.
Nicolaus von Alexandrien II, 107.
Nicolaus Myrepſus II, 110.
Nieuwland III. 168, 236, 327.
Nordenſkiöld I, 392. II, 95.
Norton I, 48, **74**. II, 20, 158, 182, 217, 344. III, 77.

Oberkampf IV, 220.
O'Brien IV, 401.
Odomar II, 230. III, 152, 349.
Oehrn IV, 363.
Oerſtedt I, 382. II, 326. III, 60. IV, 62.
Oldenburg IV, 386.
Olympiodoros II, 149.
Orbelin, Frau v., II, 228.
Orſchall III, 254. IV, 210, 219.
Ortholanus IV, 277.
Ortolph von Baierland II, 111.
Osburg III, 57. IV, 34.
Oſthanes II, 149, 223.

Pachiani II, 332. III, 353.
Paets van Trooſtwyk II, 329. III, 168, 217, 236, 274, 287, 296, 298, 327, 366.
Paliſſy II, **127**, 128. III, 4. IV, 7, 71.
Pallas IV, 81.
Pantaleon II, 187.
Papin IV, 307.
Paracelſus I, 39, 84, 86, 88, 90, **93—103**, 105, 107—112, 115—119, 140, 165. II, 20, 22, 23, 54, 111, 112, 158, 162, 167, 179, 220, 231, 241, 244, 272. III, 4, 42, 64, 92, 95, 105, 108, 177, 188, 215, 228, 260, 313. IV, 19, 59, 92, 95, 98, 99, 109, 111, 116, 117, 138, 150, 151, 163, 181, 195, 196, 201, 234, 247, 300, 301, 312, 347, 352, 366, 380, 393, 394.
Paré II, 29.
Parmentier II, **136**.
Paſch II, 209.
Paul von Canotanto III, 340.
Pauli III, 368.
Paulus Aegineta III, 28. IV, 10.

Payen I, 426.
Pearſon III, 337, 338. IV, 143, 380.
Pedemontanus IV, 97, 359.
Pekham II, 125.
Pelagius II, 154.
Peligot I, 423, 425. IV, 82, 238, 330, 391.
Pelletier (B.) III, **224**, 335, 337, 350, 363. IV, 39, 44, 45, 129—131, 225, 311, 317.
Pelletier (J.) I, 423. III, **224**. IV, 410, 411.
Pelouze III, 334. IV, 365, 368.
Penot II, 214.
Pepys III, 292.
Perdix (Pernix) IV, 59.
Petit (A. T.) I, 411. II, **295**, 396.
Petit (Fr.) II, 399, 402. III, 222.
Petrus Bonus, ſiehe Bonus.
Pezoldt II, 244. IV, 300, 301.
Pfaff II, **66**. III, 372.
Pfuel, Frau v., II, 200.
Philaletha II, 207.
Phönicier I, 23.
Pietſch III, 230.
Pilatre de Rozier IV, 66.
Piria I, 423, 425.
La Place, ſiehe Laplace.
Planer IV, 401.
Plantamour I, 403.
Plato I, 23, 28.
Plinius I, 32, **33**, 34, 37, 41, 52. II, 25, 26, 28, 38, 39, 51—53, 82, 105, 121—124, 151, 231, 398. III, 2, 3, 8, 23, 28, 42, 64, 74, 93, 94, 97, 102, 103, 175, 176, 188, **236**, 253, 279, 297, 301, 313, 345. IV, 5, 20, 23—28, 47, 48, 51, 56, 57, 70—72, 79, 82, 83, 90, 100, 104, 107, 113, 114, 121, 126—128, 131—135, 137—141, 144, 146, 147, 160—162, 165, 167, 169, 173, 180, 184, 195, 198, 201, 205, 206, 208, 220, 221, 273, 286, 331, 332, 339, 340, 382, 383, 389, 392, 397, 398, 400, 403, 406.
Plutarch II, 4. IV, 397.
Pörner IV, 62, 91, 316, 390.
Poggendorff I, 436.
Poli IV, 377.
Pontin III, 60, 248. IV, 46, 413.
Poppius III, 120.
Pordage II, **182**, 239.
Porret IV, 377, 378.
Porta II, 362. III, **241**. IV, 70, 71, 86, 132, 152, 199, 202.
Potier IV, 42.
Pott I, 158, **205—208**. II, 21, 29, 43, 131. III, 53, 102, 114, 234, 256, 290, 337, 343, 352. IV, 20, 33, 51, 55, 61, 71, 79, 84, 87, 88, 97, 111, 113, 118, 124, 157, 304, 310, 362.
Poulletier de la Salle III, 336.
Poutet IV, 390.
Prévoſt I, 425.
Price II, 164, 254.
Prieſtley I, 152, 158, 225, 233, **236—244**, 260, 268, 306, 309, 333, 362. II, 24, 329. III, 144, 147, 154, 157, 163, 164, 173, 174, 185, 187, 198, 199, 200, 204—208, 212, 214, 215, 217, 231—233, 235, 236, 246, 247, 265, 266, 276, 277, 284, 287—289, 293, 294, 295, 315, 348, 368, 369. IV, 44, 133, 248, 337, 390.
Prouſt I, 296, 340, 347, **356—360**, 366, 370. II, 77, 93, 368, 369. III, 166, 324, 325, 331, 336, 337. IV, 66, 97, 108, 129, 130, 133, 145, 154, 159, 165, 166, 168, 172, 179, 188, 204, 220, 243, 338, 376, 405, 406.
Prout II, 391—393.
Pſellus (Michael) II, **156**, 184, 270.
Pythagoras I, 23.

Quercetanus I, 90, **110**. II, 6, 114, 230, 243. III, 42. IV, 104, 192.
Quiſt IV, 79.

Ragny II, 194.
Rain II, 173.
Ramazzini III, 229.
Reaumur II, **129**, 130—132. IV, 71, 142, 206, 278, 282.
Reboul III, 211.
Reichenbach IV, 330.
Reichenſtein, Müller v., ſiehe Müller.
Remer II, 63.
Reſpour II, 243. IV, 121.
Retzius I, 256, 264. II, 129. IV, 349, 365, 368.
Reuſſing II, 176, 212.
Rey II, 68. III, **131**—133, 145, 173, 178. 189.
Rhades IV, 390.
Rhazes (Rhaſes) I, 48, **56**. II, 201. IV, 180, 274.
Ribbentrop IV, 48.
Richardſon III, 93.
Richter I, 342, 361, 362, 365, **366**,

389, 396. II, 73, 75, **359**—361, 363—367. III, 93, 158, 160, 310. IV, 82, 87, 154, 159, 228, 262, 277, 278.
Richthauſen II, 171.
Rink IV, 377.
Rinman II, 45, 129. IV, 142.
Del Rio IV, 80.
Riolanus II, 7.
Ripley I, 48. **73.** II, 9, 158, 175, 218, 227, 241. IV, 240, 287, 342.
Ritter II, 325, 333, **334.** III, 278. IV, 16.
Robiquet I, 354. III, 321, 366. IV, 320, 410.
Roebuck III, 306.
Römer I, 31.
Rolfink II, 18, 233, **348.**
Rondelet II, 113.
Roquetaillade II, 228. III, 243. IV, 188, 193.
Romé de l'Iſle, ſiehe Deliſle.
Roſe (G.) I, 392. II, **87.** IV, 49.
Roſe (H.) I, 392, 403. II, **66,** 95. IV, 76, 77, 104, 109.
Roſe (Valent. d. Ä.) I, 343, 344. II, **66.** IV, 137.
Roſe (Valent. d. J.) I, 344. II, **66,** 76. IV, 39, 72, 81, 95, 225, 228, 318, 353, 391.
Roſello IV, 97, 359.
Roſentiel III, 48.
Roſetti II, 126.
Rothſcholz II, 244.
Rotrou IV, 108.
Rouelle (G. F.) I, 299. II, 115. III, 48, **67, 68,** 69—72, 79. IV, 9, 310, 349, 350, 389, 396.
Rouelle (H. M.) III, **68,** 317, 318. IV, 94, 179, 346, 360, 380.
Rouvière IV, 396.
Le Roy III, 257, 268.
Le Royer I, 422, 423.
Rudolph II., deutſcher Kaiſer, II, 175, 196, 203, 204.
Ruggiero, ſiehe Caëtano.
Rupeſciſſa, ſiehe Roquetaillade.
Ruprecht III, 57, 58. IV, 11.
Rutherford III, 200, 214.

Sabor-Ebn-Sahel II, 107.
Sage II, **87,** 232. III, 16, 163, 272, 285, 287, 331, 334, 344, 369. IV, 34, 85, 121, 158, 166, 203, 373.
Saint-Germain II, 181.
Sala I, 90, **115, 116.** II, 114, 344. III, 241, 243, 305. IV, 101, 163, 200, 212, 331, 347, 352, 354, 404.
Saladin von Aſculo II, 110.
Saluzes, ſiehe Saluzzo.
Saluzzo III, 231.
Salzwedel IV, 80.
Saron III, 265.
Sauſſure (H. B.) II, **48.**
Sauſſure (N.) II, **48.**
Sauſſure (Th.) II, **48,** 137. III, 273, 289, 299, 300. IV, 46, 244, 257, 260, 262, 263, 285, 318, 319, 338, **413.**
Savareſy III, 58.
Savary IV, 311, 354.
Savonarola IV, 277, 278.
Scaliger III, **120,** 132. IV, 221, 222.
Scheele I, 152, 153, 158, 222, 245, **255—264,** 268, 324, 333, 369. II, 47, 57, 64, 65, 115, 399. III, 9, 17, 40, 53, 92, 144, 146, 147, 157, 159, 173, 198, 200—203, 206, 207, 209, 211, 212—214, 216, 234, 235, 247, 258, 262, 264, 265, 275, 288—290, 312, 318—320, 326, 330, 333, 337, 350, 351, 353, 356, 362, 365, 368, 369. IV, 38, 43, 44, 62, 64, 66, 74, 78—80, 85—89, 96, 97, 99, 133, 140, 142, 145, 172, 193, 215, 216, 236, 249, 284, 305, 310, 311, 316, 326, 349, 354—357, 360, 364—366, 368, 373—375, 377, 380, 381, 385—387.
Scheffer II, 70, 313. III, 149. IV, 73, 207, 222.
Schelling II, 325.
Scherer III, 319.
Schlüter I, 218. II, 129.
Schmeißer IV, 87.
Schmidt (in Chemnitz) II, 250.
Schmidt (aus Jena) III, 254.
Schmieder II, 260.
Schönberg IV, 82.
Schrader IV, 377.
Schrick IV, 278.
Schröder (J.) II, 114. IV, 212.
Schröder (Fr. J. W.) II, 231, **254.**
Schröder (W. v.) II, 222.
Schubarth IV, 221.
Schübler II, 137.
Schürer IV, 152.
Schulz IV, 187.
Schwanhardt III, 368.
Schweigger II, **238,** 339. III, 357.
Swertzer II, 181, 197.
Scopoli III, **40,** 370. IV, 148, 204.
Scribonius Largus II, 106.
Sebaſtiani IV, 308.
Seebeck I, 395. III, **242.** IV, 45.

)m IV, 80.
r IV, 390.
n I, 313. II, 377. III, 208, 272, 273, 277. IV, 188, 368,

b II, 212, 218.
:tte IV, 350.
r II, **239.**
IV, 179.
)ogius II, 183, 197, **205,** 252.
ier II, 136. III, 208. IV, 187.
rt I, 90, **127—128.** II, 167. 12.
ion III, 238.
:ner IV, 325, 326, 408, **409** l.
[a6 III, 364, 372. IV, 324, **379**—381.
ius II, **204,** 218.
II, 172, 200.
V, 39.
) III, 240.
gen IV, 224.
ıfreund II, 213.
rt IV, 64.
b de la Fonb III, 210.
ı (Mönch) IV, 102, 103.
ı II, 332. III, 96. IV, 13.
IV, 164, 395.
)t IV, 53.
e IV, 351.
, III, 40.
ſon IV, 74, 121.
ſon Tennant, ſiehe Tennant.
)ff IV, 93.
ıs IV, 160.
ı IV, 197.
iran III. 364.
er II, 182.
nann III, 38, **48,** 49.
za I, 197. II, 170.
[IV, 103.
roh IV, 125.
)n III 363, 364.
(G. C.) I, 150, 151, 152, 153, 179, 180, **187—193,** 194, 201—203. 205, 211—214. 219. 311, 315, 341. II, 8, 16, 17, 16, 130, 131, 182, 233, 251, 294, 295, 298, 305, 309, 351, 405. III, 5, 9, 10, 15, 16, 27, 4, 45, 52, 55, 56, 63, 66, 69, 5—79, 101, 108, 111—115, 127, 138, 140, 141, 147, 149, 152, 170—174, 196, 224, 225, 233—235, 261, 265, 283, 285, 309, 314—316, 324, 326, 331, 332, 341, 342, 352. IV, 20, 21, 22, 30, 31, 40, 60, 119, 120, 133, 141, 145, 171, 177, 185, 187, 213, 216, 241, 248, 249, 263, 264, 283, 293—296, 301, 303, 314, 333, 334, 337, 345, 348, 365, 369, 384, 413, 414.
Stahl (Alchemiſt) II, **177,** 218.
Starkey IV, 391.
Staß I, 422, 423, 425.
Steno II, **83.**
Stephanus Alexandrinus II, **154,** 160. IV, 94.
Sternhayn II, 258, 259.
Stiſſer IV, 164, 171.
Stockar von Neuforn IV, 362.
Stobart I, 409. IV, 143.
Storr IV, 62.
Stouth III, 272.
Strabo II, 38, 39, 121. III, 237. IV, 167.
Stromeyer II, 66, 101, 409. III, 92, 93, 372. IV, 49, 94, 112, **124,** 125.
Suerſen IV, 363.
Suidas II, 7, 150, 151.
Sulzburg II, 214.
Suvigny (Le Jay de) IV, 66.
Swab II, 45, 46. IV, 73, 120.
Sylveſter IV, 120.
Sylvius (Jacob), ſiehe du Bois.
Sylvius de le Boë (Franz) I, 86, 91, **134—139.** II, 158, 287, 294. III, 13, 25, 29, 62, 66, 106, 107, 190, 191, 197, 224, 238, 246, 297. IV, 19, 192, 234, 290, 414.
Syneſius I, 50. II, 27, 28, 152, **153,** 154, 155, 160. 162, 178, 184, 223. III, 237. IV, 28.

Tachenius I, 91, **140—141.** II, 57, 243, 251. III, 9, 10, 44, 50, 62, 66, 67, 110, 120, 171, 241, 244, 246. IV, 8. 19. 20, 73, 166, 209, 218, 247, 333, 341, 367, 384.
Tancke II, **187.**
Targioni III, 291.
Tarviſinus, Antonius, I, 73.
Taſſaert IV, 81, 154.
Taylor IV, 330.
Teichmeyer IV, 156, 178.
Tennant III, 372.
Tennant (C.) III, 351.
Tennant (Smithſon) I, 363. III, 92, 288, 292, 337. IV, **228—230.**
Tertullian II, 145.
Teſti IV, 405.
Tetzen, J. v., II, 217.

Thaddäus von Florenz II, 110. IV, 274.
Thales I, 29. II, 268, 328. III, 252, 259.
Themiſtios Euphrades II, 152.
Thénard I, 296, 372, 373, 379, 380, **382—385**. II. 67, 281, 409. III, 18, 60, 81, 166, 248, 278, 310, 311, 321, 344, 354—357, 366, 370. IV, 13–18, 46, 47, 49, 108, 145, 154, 159, 227, 237, 258—261, 268, 306, 311, 319, 320, 335, 391.
Thénard u. Gay-Luſſac I, **385—388** (vergl. bei jedem derſelben).
Theophraſtos I. **31**—33. II, 21. IV, 48, 51, 70, 89, 113, 135, 136, 144. 161, 167, 172, 173, 184, 185, 339, 414.
Thilorier III, 284.
Thomas v. Aquino, ſiehe Aquino.
Thomſon I, 367. II, 371—374, 390, 421. III, 299, 365. IV, 355.
Thouvenel III, 230.
Thurneyſſer I, 90, **108—110**. II, 54, 213, 220, 252. III, 240. IV, 395.
Tieböl IV, 323.
Tiedemann I, 442. II, 101.
Tielebein IV, 308.
Tihavsky III, 58. IV, 13.
Tillet III, 129. IV, 224.
Tondy III, 57, 58. IV, 11.
Toricelli I, **142**. III, 180.
Tournefort IV, 396.
Trautmannsdorff II, 181.
Trevigo (Graf v.) I, 48, **73**. II, 158, 164, 182, 218.
Trevirenſis, Bernardus, I, 73.
Trismoſin II, 179, 219, 228.
Tritheim (Trithemius) I, 61. II, 214.
Trolle-Wachtmeiſter II, 95.
Trommsdorf I, 342. II, **117**. III, 7, 54, 93, 158, 160, 217, 310, 319. IV, 14, 45, 188, 228, 338, 346, 356, 357, 401.
Troſtwyk, Paets van, ſiehe Paets.
Trudaine III, 205.
Tſchirnhauſen II, 23.
Tupputi IV, 159.
Turner (E.) I. 436. II, **393**.
Turner (Fabrikant) IV, 38, 136.
Turquet de Mayerne I, 90, **111**. II, 114. III, 9, 178, 260. IV, 186, 360, 393.

Ulloa IV, 222.
Ulſtebt IV, 278.

Valentini IV, 53.
Valentinus, Baſilius, ſiehe Baſilius Valentinus.
Valerius Cordus, ſiehe Cordus.
Vandermonde II, 134. III, 208. IV, 143.
Varro IV, 5.
Vauquelin I, 296, 327, 340, 348, 349, **350—355**. II. 67, 77, 84, 88, 89, 91, 93, 101, 117. 134, 135, 284, 306. 377, 399, 405, 409. III, 53, 54, 92, 272, 273, 277, 316, 321, 334, 372. IV, 14, 23, 37, 44, 48, 55, 64, 68, 76, 81, 87, 124, 133, 136, 188, 204, 229, 230, 237, 247, 257, 306, 317, 318, 323—327, 332, 335, 352, 353, 358, 360, 363, 364, 366, 375, 378, 380, 381, 405, 407, 412.
Velasco II, 126. IV, 198.
Venel III, 184, 281. IV, 353.
Veſt III, 93.
Vicarius IV, 134.
Vigani IV, 106, 148, 334.
Vigenère IV, **359**.
Villafranca III, 222.
Villanovanus I. 48, **65—67**. II, 28, 110, 157, 162, 164, 178, 180, 185, 193, 216, 217, 220, 221, 225, 230, 237. IV, 110, 175, 188, 274, 278, 393.
Vincentius Bellovacenſis III. 303. IV, 365.
Vitalis de Furno II, 110. IV, 274.
Vitruvius II, 53. III, 176. IV, 90, 135, 173, 196, 397.
Vogel (A.) IV, 325, 326, 365, 366.
Vogel (F. C.) III, 313.
Vogel (J. F.) IV, 197.
Vogel (R. A.) III, **96**. IV, 177, 308.
Voigt IV, 283.
Volta II, 330. III. **311**, 216, 262, 264, 265, 288, 297.
Vrolik III, 296.

Waitz IV, 88, 155.
Walchner IV, 353.
Wall II, 328.
Wallerius II, 46, 132, 244. III, 142, 258, 259, 290. IV, 42, 78, 110, 157, 178, 310.
Ward III, 306.
Warltire III, 266.
Watſon II, **393**. III, 147. IV, 222.
Watt III, 216, 266, 267, 270, 288, 351.
Wedel II, 116, **396**. III, 101, 307. IV, 163.

ood III, 54.
III, 39.
97.
, 39.
I, 373. III, 317. IV, 402, 413.
(E. F.) I, 342, 361, 362,
I, 70, 72, 74, 75, 254, 297,
56—359. III, 56, 143. IV,
), 124.
(G.) III, 370.
II, 81, 84, **90,** 91. IV, 44,
68, 78, 82, 204, 369.
orf IV, 284, 334.
) IV, 86, 87.
b I, 342. II, 66, **118.** III,
3, 168, 217, 277, 288, 302,
1. IV, 39, 44, 55, 124, 204,
4, 296, 305, 310, 332, 364,
4.
) I, 342. II, 72, 73, 254,
8, 419. III, 38—40. **49,**
4. 158, 160, 217, 234, 369.
62, 67, 187, 192, 284, 296,
3, 354, 355.
, ſiehe Klettenberg.
I. 91. **141—143.** III, 135,
4—196, 199. IV, 212, 263,
3, 301, 304, 312, 321, 361.
II. **283—284,** 325. III,
362. IV, 74, 161, 377.
Withering IV, 44.
Wöhler I, 296, 392, 403, 404, 413,
418, 436, **440—444.** II, 410.
III, 60, 92. IV, 62, 80, 195, 237,
238, 244, 272, 378—381.
Wöhler und Liebig I, **438—440**
(vergl. bei jedem derſelben).
Wolff I, 349.
Wollaſton I, 363. II, 29, 49, 98,
135, 337, 372, 373, 375, 376. III,
92. IV, 76, 77, 225, 226, **228.**
Wood III, 92. IV, 222.
Woodhouſe III, 295, 354.
Woodward IV, 370.
Woulf IV, 130.
Woulfe IV, 310, 402.
Wurzer III, 217. IV, 179.
Wray IV, 362, 363.
Wren III, **180,** 181, 233. IV, 290.

Zachaire II, 213.
Zeiſe IV, 379.
Zeller IV, 134, 135.
Zellner IV, 64.
Ziegler, Anne Marie, II, 201.
Zimmermann II, 45.
Zoſimus I, 50. II, 4, 5, 27, 28,
144, **152,** 154, 160, 235. IV, 114.
Zwelffer II, 243. III, 66. IV, 144,
193.

II. Sachregiſter.

Die größer gedruckten Zahlen geben an, wo vorzugsweiſe und allgemeiner von einem Gegenſtande gehandelt wird. Die Salze ſtehen unter dem Namen der Baſis.

Academien, vergl. Geſellſchaften, gelehrte, und die einzelnen.
Academia Caesareo-Leopoldina I, 172.
— del Cimento I, 162.
Académie des Sciences I, 180.
Acetal IV, 328.
Aceton IV, 342 ff.
Acide nitreux, bedeutete früher Salpeterſäure, III, 229.
Acidum pingue III, 35.
— primigenium, universale u. a. III, 13—16.
Adepten II, 160.
— Behandlung anerkannter II, 203 ff.
Adipocire IV, 386.
Aepfelſäure IV, 365 f.
Aequivalentgewichtstafeln II, 365—384.
Aequivalentzahl II, 373.
Aethal IV, 388.
Aether IV, 299 ff.
— Anſichten über ſeine Entſtehung und Conſtitution IV, 312 ff.
— Bekanntwerden ſeiner Darſtellung durch Schwefelſäure IV, 299 ff.
— Bekanntwerden ſeiner Darſtellung mittelſt anderer Subſtanzen IV, 305 f.
— Benennungen IV, 304 f.
Aetherarten IV, 299 ff.
— Anſichten über ihre Conſtitution IV, 312 ff.
Aetherin IV, 320, 322 f.
Aetherol, vergl. Weinöl.
Aetherſchwefelſäure IV, 324.
Aethiops martis IV, 144.
— mercurialis, mineralis u. a. IV, 184.
Aetzalkalien, vergl. Kauſticität und die einzelnen Alkalien.
Affinität, vergl. auch Verwandtſchaft.
Affinitätslehre und verwandte Gegenſtände, Geſchichte der, II, 263—426.
Affinitas appropriata II, 305.
— producta II, 306.
— reciproca II, 305.
Agriculturchemie, vergl. Chemie, angewandte.
Aguſterde III, 54.
Alaun, frühere Kenntniſſe über denſelben IV, 56 ff.
— Unterſuchung der Erde in demſelben IV, 59 ff.
— Anſichten über den Alkaligehalt deſſelben IV, 62 ff.
— würfliger IV, 64.
Alaunerde IV, 55 ff.
— Anſichten über ihre Entſtehung aus Kieſelerde IV, 61 f.
— Erkenntniß derſelben als einer eigenthümlichen Erde IV, 59 ff.
Alcali, ſiehe Alkali.
Alcali extemporaneum IV, 8.
— Pneum III, 24.
Alcaligène III, 214.
Alchemie, Namen und Begriff der II, 160.
— Patrone der II, 193 ff.
— ſpecielle Geſchichte der II, 139—262.
— Urſprung und Verbreitung der II, 144 ff.
— Verbote der II, 192 f.
— Verfall der II, 246 ff.
— Verhältniß der Chemie zur I, 89. 157, 280 (vergl. Alchemie, Zeitalter der, und Alchemie, ſpecielle Geſchichte der).
— Vertheidigung, letzte, der II, 253 ff.
— Zeitalter der I, 40.

Alchemisten II, 160.
— Betrügereien der II, 251 ff.
— fahrende II, 186, 196.
— Schicksale der privatisirenden II, 213 ff.
— Stellung und Verhältnisse der II, 184 ff.
Alchemistische Gesellschaften II, 188 ff.
— Schriftsteller, Dunkelheit derselben II, 221 ff.
Aldehyd IV, 326.
Alembik II, 26.
Alembrothsalz IV, 195.
Algarotpulver IV, 109.
Alkahest I, 119, 129, 141. II, 240—243.
Alkali, vergl. auch Alcali.
— fixes, mineralisches, siehe Natron.
— fixes, vegetabilisches, siehe Kali.
— flüchtiges, siehe Ammoniak.
— mineralisches, siehe Natron.
— phlogistisirtes IV, 372.
— vegetabilisches, siehe Kali.
Alkalien, Constitution der III, 55—61.
— den Säuren entgegengesetzt III, 61 f.
— Definition der III, 25.
— Eintheilung der III, 51.
— Entstehung der III, 42—51.
— Erkenntniß der verschiedenen III, 23, 24.
— Geschichte der einzelnen fixen IV, 3—41.
— Kaustcität der III, 27—42.
Alkaloide IV, 407 ff.
Alkohol, vergl. Weingeist.
— Benennung IV, 279 ff.
Alumen der Alten IV, 56 ff.
Aluminium IV, 62.
Amalgame IV, 195 ff.
Amalgamationsproceß IV, 198 f.
Amberfett, Amberstoff, Ambrein IV, 386.
Ameisensäure IV, 362 ff.
Ameisensäureäther IV, 311.
Amidkalium IV, 16 f.
Amylon IV, 406.
Ammoniak im Allgemeinen III, 236 ff., 242 ff.
— Constitution III, 246—250.
— Reactionen III, 245. 246.
— Vorkommen und Bildung III, 246.
— ätzendes III, 245.
— chlorsaures III, 363.
— essigsaures IV, 341.
— kohlensaures III, 242 ff.
— salpetersaures III, 250.
— schwefelsaures III, 250.
Ammoniakgas III, 246.
Ammonium III, 249.
Amphidsalze III, 82.
Analyse, chemische II, 33.
— Name II, 58.
— auf trocknem Wege II, 36.
— auf nassem Wege II, 50.
— der organischen Verbindungen IV, 244 ff.
— quantitative II, 68.
Analytische Chemie, siehe Chemie, analytische.
Anatas IV, 76.
Andronia II, 283.
Angewandte Chemie, siehe Chemie, angewandte.
Annalen der Chemie und Pharmacie I, 436.
— Gilbert's I, 402.
— Poggendorff's I, 402.
Annales de Chimie I, 316. III, 160.
— de Chimie et de Physique I, 373.
— du museum d'histoire naturelle I, 328, 355.
— des sciences naturelles I, 355.
Anthrazothionsäure IV, 378.
Antimon IV, 99 ff.
— metallisches IV, 104 ff.
— Namen IV, 101 f.
— Zahl der Oxyde desselben IV, 108.
Antimonbutter IV, 109.
Antimonige Säure IV, 107.
Antimonium diaphoreticum IV, 108.
Antimonoxyd IV, 106 f.
Antimonoxydkali, weinsteins. IV, 351.
Antimonsäure IV, 108.
Antiphlogistische Theorie I, 304.
— Ausbildung derselben um 1785 III, 154.
— Sieg derselben III, 159 ff.
Apotheken, siehe Pharmacie.
Aqua fortis oder valens III, 228, 229.
Aquila alba IV, 192.
Arcanum epilepticum IV, 171.
— holsteiniense oder duplicatum IV, 20.
Archeus I, 102, 125, 136.
Arcueil, Société d', I, 332.
Argentan IV, 159.
Arragonit IV, 49.
Arsenige Säure IV, 90 ff.
Arsenik IV, 89 f.
— Erste Bekanntschaft mit seinen Verbindungen IV, 89 ff.
— Ansichten über die Natur des weißen IV, 91.
— Bekanntwerden des metallischen IV, 91 f.
— Benennung der Verbindungen IV, 98 f.

Arsenik, Kennzeichen des IV, 94.
— Namen IV, 98.
— Vorkommen des IV, 93.
Arsenikleber IV, 95.
Arseniköl oder -Butter IV, 97.
Arsenikſäure IV, 95 f.
Arsenikwaſſerſtoff IV, 97.
Athanor II, 20.
Athmen III, 190—208.
Atmoſphäre, Anſichten über die III, 188 ff.
— Erkenntniß ihrer Zuſammenſetzung III, 189 ff.
— Sauerſtoffgehalt derſelben III, 208 ff.
Atomgewichte, Unterſuchungen über die II, 390—398.
Atomgewichtstafeln II, 371—384.
Atomiſtiſche Theorie II, 385—398.
Auflöſungen, Unterſuchungen über die II, 398—401 (vergl. auch Miſchungen).
Aufſchließen IV, 72 f.
Augmentation II, 161.
Auripigment IV, 90 ff., 97 ff.
Aurum mosaicum oder musivum IV, 130.
Auſtralerde III, 54.
Azot III, 214, 215.

Baryterde IV, 42 ff.
— Benennungen IV, 44.
— Conſtitution IV, 45.
— kryſtalliſirte ätzende IV, 44.
— kohlenſaure IV, 44.
— ſalzſaure IV, 44.
— ſchwefelſaure IV, 42 ff.
Baryum IV, 44 ff.
Baryumhyperoxyd IV, 46 f.
Baſis III, 69.
Beizen zum Färben IV, 397 f.
Benzoëblumen oder -Säure IV, 359 f.
Berliner Akademie I, 186.
— Geſellſchaft naturforſchender Freunde I, 349.
— Jahrbuch der Pharmacie I, 349.
Berlinerblau IV, 369 ff.
Bernſteinſalz oder -Säure IV, 361 f.
Beryllerde IV, 68 f.
Beſchlag II, 28.
Beſtandtheile, chemiſche, Anſichten über die; vergl. Verbindung.
Bezoar, mineraliſcher IV, 108.
Bitter, Welter's IV, 402.
Bittererde IV, 52 ff.
Bitterſalz IV, 52 ff.
Blauſäure IV, 369 ff.
— Entdeckung und Unterſuchung derſelben IV, 374 ff.
Blauſäure, oxydirte IV, 375, 378.
Blei IV, 131 ff.
— Reagentien auf daſſelbe IV, 133
Bleiextract, Goulard's IV, 342.
Bleiglas IV, 132.
Bleiglaſur IV, 132.
Bleioxyd IV, 131 f.
— braunes IV, 133.
— rothes IV, 132 f.
— eſſigſaures IV, 341 f.
— ſalpeterſaures IV, 136.
Bleiweiß IV, 135 f.
Bleizucker IV, 341 f.
Blende IV, 123.
Blutlauge IV, 370 ff.
— flüchtige IV, 373.
Blutlaugenſalz IV, 372 ff.
Blutſäure IV, 377.
Bologneſerſpath IV, 42.
Boracit III, 344.
Borax III, 339 ff.
Borarſäure III, 342 ff.
Boron III, 344.
Branntweinbrennerei, vergl. Chemie, angewandte.
Braunſtein IV, 82 ff.
Brechkelche IV, 105.
Brechweinſtein IV, 351.
Brennmaterial II, 21, 22.
Brenzeſſiggeiſt, vergl. Aceton.
Brenzſchleimſäure IV, 357.
Brenzweinſäure IV, 352.
Brom III, 372.
Brucin IV, 411.
Buccinatoren II, 190.
Bulletin de Pharmacie I, 355.
Butter IV, 382.
Butterſäure IV, 388.
Butyrum antimonii IV, 109.
— arsenici IV, 97.
— bismuthi iſt Chlorwismuth.
— Zinci IV, 123 f.

Cadmia IV, 113 ff.
Cadmium IV, 124 f.
Calaëm IV, 118.
Calciniren II, 25.
Calciumhyperoxyd IV, 47.
Calomel IV, 192 ff.
Campher, ſiehe Kampher.
Capron- und Caprinſäure IV, 388.
Carthäuſerpulver IV, 103.
Cauſticität, ſiehe Kauſticität.
Cementation II, 39, 41.
Cementkupfer IV, 161.
Cerain IV, 386.
Cererde und Cerium IV, 69.

IV, 32.
. mineralisches IV, 88 f.
nalytische I. 168, 175, 246.
- 78 (vergl. Analyse).
nte II. 120—137.
II. 6.
che II. 63.
I, 254.
ter II. 5 ff.
le II. 18.
sche, Zeitalter der I. 84.
ogische II. 79—102.
II. 3 ff.
he IV. 231 ff.
ceutische II, 103—119.
tische III, 175 ff.
n II, 8.
e II. 120—137.
, Untersuchung derselben IV,

IV, 407.
411.
349 ff.
ig des Namens III, 357.
ne Verbindungen, Ansichten
Constitution derselben III,

en III, 364.
en IV, 108 f.
f IV, 97.
V, 136.
rrei III, 351.
III, 366.
m IV, 50.
IV, 378, 380.
IV, 149.
Salmiak IV, 209.
t III, 350 f.
äure III. 364.
: Theorie, Aufstellung der-
I, 356 ff.
n IV, 19.
oxyd III, 366.
stoff III, 366.
e III. 351 f.
im III, 345.
III, 364.
l III, 364.
hor III, 366.
lber IV, 189 ff.
III, 362 f.
el III, 365.
III, 366.
IV, 201 ff.
ff III, 366.
ith IV, 112.
V, 123 f.
IV, 130 f.

Cholesterin IV, 386.
Chrom IV, 81.
Chromalaun IV, 81.
Chrysocolla III, 336, 339. IV, 166 f.
Chrysulca III, 229.
Chyazic Acid IV, 377.
Chymie, Namen II, 4.
Cinchonin IV, 408, 411.
Citronensäure IV, 365.
Clyssus II, 11.
Cobalt, siehe Kobalt.
Colcothar IV, 144.
Columbium IV, 77.
Constitution der organischen Verbindungen IV, 263 ff.
Conterfey IV, 117.
Crell's Zeitschriften I, 342
Crocus martis IV, 144.
Crodonium III, 93.
Crystallus mineralis III, 224.
Cultur, Verhältniß der Chemie zur I, 285.
Cupellation II, 37, 40.
Cyan IV, 378.
Cyanammonium IV, 374
Cyaneisenkalium, gelbes IV, 372 ff
- rothes IV, 372
Cyanige Säure IV, 381.
Cyankalium IV, 474
Cyanquecksilber IV, 374.
Cyansäure IV, 378 ff.
Cyanursäure IV, 380, 381
Cyanverbindungen IV, 369 ff

Dampfbad II, 22.
Delphinsäure IV, 385.
Destilliren II, 26.
Diabolus metallorum IV, 128.
Diamant III, 290 ff.
Diamantspatherde III, 54.
Didym IV, 69.
Dinte, sympathetische IV, 155 ff
Dijoner Akademie I, 224.
Dimorphismus, Entdeckung des II, 409.
Donium III, 93.
Doppelsalze III, 73, 74
Draco metallorum IV, 141
— mitigatus IV, 142.
Dubliner Akademie I, 226

Edelerde III, 54, 291.
Edinburger Societät I, 225.
Effervescenz der Alkalien mit Säuren III, 25 ff., 31 ff.
Efflorescirren II, 402.

Eisen IV, 137 ff.
— Kaltbrüchigkeit und Rothbrüchigkeit desselben IV, 139 f.
— Oxyde desselben IV, 143 ff.
— Reactionen desselben IV, 138.
— Trennung desselben vom Mangan IV, 87.
— Vorkommen desselben IV, 138 f.
Eisenbaum IV, 149.
Eisenchlorid und -Chlorür IV, 149.
Eisenkaliumcyanid IV, 378.
Eisenkaliumcyanür IV, 373.
Eisenoxydul, schwefelsaures IV, 146 ff.
Eisenoxyd, essigsaures IV, 340.
Eisensäure IV, 145 f.
Eisensalmiak IV, 150.
Eisessig IV, 334.
Eisöl, siehe oleum glaciale.
Elaidin IV, 389 f.
Elain IV, 388.
Elaylchlorür III, 366.
Elektricität, siehe Reibungselektricität u. Galvanismus.
Elektrochemismus II, 328—341.
Elektrochemische Theorie von Berzelius II, 339.
— von H. Davy II, 334.
Elemente I, 29. 45, 89, 119, 153, 165, 175. II, 267.
— der organischen Verbindungen IV, 244 ff.
Elixir II, 161 f.
Emaille IV, 71.
Epsomsalz IV, 52.
Erde, behauptete Bildung derselben aus dem Wasser III, 253 ff.
— glasartige oder glasachtige IV, 70.
Erden, Constitution der III, 55—61.
— Definition der III, 52.
— Eintheilung der III, 54.
— Entdeckung der verschiedenen III, 53.
— Erkenntniß der III, 52.
— Geschichte der einzelnen IV, 42 ff.
— vermeintlich neue III, 53, 54.
Erythronium IV, 80.
Erzalaun IV, 122.
Essichte Säure IV, 337 f.
Essigäther IV, 310 f.
Essiggährung IV, 335 ff.
Essiggeist, brenzlicher, vergl. Aceton.
Essigsäure IV, 332 ff.
— Ansichten über ihre Bildung und Constitution IV, 335 ff.
— Entstehung bei trockner Destillation organischer Substanzen IV, 334 f.
— Reinigung derselben IV, 333 f.
Euchlorine III, 364.
Eudiometer III, 209.
Färben, theoretische Ansichten darüber IV, 399.
Färberei, vergl. Chemie, angewandte.
Farbestoffe IV, 397 ff.
— Unterscheidung der subjectiven und objectiven IV, 399 f.
Ferment und Fermentation, vergl. Gährung.
Ferridcyankalium IV, 378.
Ferrocyankalium IV, 373.
Fette IV, 382 ff.
— frühere Ansichten über ihre Constitution IV, 384 f.
— Unterscheidung der verschiedenen IV, 385 f.
Fettsäure IV, 390 f.
Fettwachs IV, 386.
Feuer im Allgemeinen III, 170.
— die Wägbarkeit desselben bestritten III, 124 ff.
Feuerluft III, 202. 212.
Feuermaterie, Annahme einer ponderablen III, 121 ff.
— als Ursache der Kausticität betrachtet III, 28 ff.
Filtriren II, 26.
Flüssigkeit, Cadet's rauchende arsenikalische IV, 98.
Fluor III, 370.
Fluorboron III, 370 f.
Fluorcalcium III, 366 ff.
Fluorkiesel III, 368 ff.
Flußmittel II, 25.
Flußsäure III, 368 ff.
Flußspath III, 366 ff.
Formeln, chemische, siehe Zeichen, chemische.
Friedrichssalz IV, 40.
Fumigatorium perpetuum jovialeIV, 130.
Gährung IV, 285 ff.
— Ansicht, daß sie auf einer Uebertragung der Bewegung beruhe IV, 293 f.
— Beobachtung des dabei sich entwickelnden Gases IV, 289.
— Kenntnisse der Alten darüber IV, 285 f.
— Lavoisier's und spätere Ansichten darüber IV, 296 ff.
— Unterscheidung derselben von der Efferveseenz IV, 290 f.
— Verwirrung dieses Begriffs bei den Alchemisten und Jatrochemikern IV, 286 ff.
Galizenstein IV, 122.
Gallenfett IV, 386
Gallussäure IV, 366 ff.
Galmei IV, 113 ff.
— Benennung IV, 115.

, Unterscheidung der verschiedenen
ı IV, 121.
ismus, Erkenntniß des II, 329.
enntniß der chemischen Wirkungen
I, 330.
n Allgemeinen III, 175 ff.
immung des specifischen Gewichtes
II, 186 ff.
rsuchungen über die Verbindungs-
iltnisse der II, 377.
erschied zwischen ihnen und den
pfen III, 178, 179, 187, 188.
gl. die einzelnen und Luft.
Einführung des Namens III, 178.
ldendes III, 298 f.
saures III, 348.
lvestre III, 178, 284.
chemische, Material dazu II, 28.
n's Journal I, 342.
iren kieselhaltiger Körper IV, 73.
Kassler IV, 136.
ierz IV, 80.
ff oder Gerbsäure IV, 368.
haften, gelehrte I, 161 (vergl.
die einzelnen).
emistische II, 188.
rt's Annalen I, 402.
IV, 132.
und Färbung desselben IV, 70 f.
rsalz IV, 40.
n IV, 386.
erde IV, 68 f.
ger Societät I, 212.
V, 205 ff.
bung des Glases damit IV, 216 ff.
lichkeit in Schwefelleber IV, 216.
eidung vom Silber IV, 206 ff.
rthverhältniß zum Silber IV,

yd und -Oxydul IV, 220.
yd-Ammoniak IV, 210 ff.
rpur IV, 218 ff.
wefel IV, 104.
lution, Reactionen derselben IV,
ff.
opfen, Lamotte's IV, 150.
t III, 289 f.
an IV, 339 f.
IV, 51.

mer Gesellschaft I, 212.
etalle III, 94, 95.
n III, 357.
salze III, 82.
nika, chemische III, 261.
lz, flüchtiges III, 244.
schmelzbares III, 337.

Harnsäure IV, 380.
Harnsteine IV, 380.
Harnstoff IV, 380 f.
Hermetische Gesellschaft II, 256—259.
Hippursäure IV, 361.
Hirtensäure IV, 388.
Holzessig IV, 334 f.
Holzgeist IV, 329.
Holzsäure IV, 335.
Homunculus II, 244.
Honigsteinsäure IV, 368 f.
Hornblei IV, 136.
Hornsilber IV, 202.
Hornwismuth IV, 113.
Hüttenrauch IV, 95.
Hydrogen III, 262.
Hydrosiderum III, 92. IV, 140.
Hydrothionsäure III, 319.

Jatrochemie I, 54, 142.
Indigo IV, 400 ff.
Institut, französisches I, 316.
Jod III, 371 f.
Jodcyan IV, 375.
Jodsäure III, 372.
Journale, siehe Zeitschriften.
Journal de Chimie médicale I, 355.
— des mines I, 325.
— de Pharmacie I, 355.
— de Physique I, 299.
— des Savants I, 299.
Iridium IV, 225 ff.
Isomerie, Entdeckung der II, 410.
Isomorphismus II, 92, 405—409.
— Einfluß der Entdeckung desselben auf die Atomgewichtsbestimmungen II, 396.
Judengold IV, 130.
Jungfernmilch IV, 342.
Junonium IV, 125.

Kältemischungen II, 401. III, 222.
Kakodyl IV, 98.
Kali IV, 3 ff.
— Benennungen IV, 8, 35 f.
— Vorkommen IV, 8.
— ätzendes IV, 9 ff.
— — krystallisirtes IV, 11.
— — Wassergehalt des geschmolzenen IV, 18.
— chlorsaures III, 362 f.
— eisensaures IV, 145 f.
— essigsaures IV, 340 f.
— doppelt kohlensaures
— kohlensaures IV, 3
— — früher
dasselbe IV, 3 ff.

Kali, manganſaures und übermanganſaures IV, 86 f.
— oxalſaures IV, 353 f.
— ſalpeterſaures, ſiehe Salpeter.
— ſalzſaures IV, 19.
— ſchwefelſaures IV, 19 f.
— ſaures ſchwefelſaures IV, 20.
— weinſteinſaures, ſaures IV, 347 ff.
— — neutrales IV, 350.
Kali-Natron, weinſteinſaures IV, 350.
Kalium IV, 11 ff.
— Entdeckung IV, 11 ff.
— Anſichten über ſeine Conſtitution IV, 14 ff.
Kaliumeiſencyanid IV, 378.
Kaliumeiſencyanür IV, 373.
Kaliumhyperoxyd IV, 18.
Kalk, Kauſticität deſſelben III, 27—42.
Kalke der Metalle, vergl. Metallkalke.
Kalkerde IV, 47 ff.
— ätzende IV, 47 ff.
— Erkenntniß ihrer Eigenſchaften IV, 48.
— kohlenſaure IV, 47 ff.
— ſalzſaure IV, 50.
— ſalpeterſaure IV, 50.
— ſchwefelſaure IV, 51.
Kalkgas III, 284.
Kalkſalpeter IV, 50.
Kalkſpath IV, 49.
Kampher IV, 357 f.
— aus ätheriſchen Oelen IV, 394 f.
— künſtlicher IV, 395.
Kampheröl, Libav's IV, 358.
Kampherſäure IV, 357 f.
Kauſticität III, 27—42.
Kauſtikum III, 42.
Kermes, mineraliſcher IV, 102 ff.
Kies IV, 146.
Kieſelerde IV, 69 ff.
— angebliche künſtliche Erzeugung derſelben IV, 74.
— Anſichten über ihre chemiſche Natur und Conſtitution IV, 73 ff.
— Gelatiniren derſelben IV, 73.
— lösliche Modification derſelben IV, 73.
— Verbindung mit alkaliſchen Subſtanzen IV, 70 ff.
Kieſelfeuchtigkeit IV, 72.
Kieſelfluorwaſſerſtoff III, 369.
Kitt II, 28.
Klaprothium IV, 82, 125.
Kleber IV, 406.
Kleeſäure, vergl. Oxalſäure.
Knallgasgebläſe II, 24. III, 265.
Knallgold IV, 210 ff.
Knallluft III, 265.
Knallſäure IV, 379.
Knallpulver III, 227.
Knallqueckſilber IV, 379.
Knallſilber, Berthollet's IV, 203 f.
— Howard's oder Brugnatelli's IV, 379.
Kobalt IV, 150 ff.
— Erkenntniß deſſelben als eines eigenthümlichen Metalls IV, 153.
Kobaltſäure IV, 154.
Kochſalz III, 345 f.
— Erkenntniß des Alkalis in demſelben IV, 23 ff.
— regenerirtes IV, 19.
Königswaſſer III, 348 f.
Kohle, organiſche III, 288 f.
Kohlenoxyd III, 293 ff.
Kohlenſäure, Anſichten über ihre Conſtitution III, 285 ff.
— Benennungen III, 284.
— Erkenntniß derſelben III, 279.
Kohlenſtickſtoffſäure IV, 402.
Kohlenſtoff und Verbindungen deſſelben III, 279.
Kohlenwaſſerſtoff III, 296 ff.
Kopenhagener Akademie I, 244.
Korkſäure IV, 358 f.
Kreideſäure III, 284.
Kryſtallgeſtalt der Mineralien, Unterſuchungen über die II, 82—86.
— der chemiſchen Verbindungen, Unterſuchungen über die II, 402—410.
Kryſtalliſiren II, 25.
Kryſtallographie II, 82 ff.
Kühlfaß II, 28.
Kupfer IV, 159 ff.
— Fällung durch Eiſen IV, 163 f.
— Färbung des Glaſes durch IV, 161 f.
— Färbung des Ammoniaks durch IV, 164.
— Färbung durch Arſenik IV, 94.
— Oxyde deſſelben IV, 165 f.
Kupferchlorid und -Chlorür IV, 171 f.
Kupfergummi IV, 172.
Kupfernickel IV, 157.
Kupferoxyd, arſenigſaures IV, 172.
— eſſigſaures IV, 339.
— ſalpeterſaures IV, 172.
— ſchwefelſaures IV, 168 f.
Kupferſalmiak IV, 171.
Kupferſpiritus IV, 333.

Laboratorien II, 18.
Lac argenti IV, 202.
— mercurii IV, 193.
— virginale oder virginis IV, 342.
Lampen, chemiſche II, 23.
Lanthan IV, 69.
Lajurſtein IV, 67.

Lackfarben IV, 397 f.
Laugenſalz III, 24.
Lebensluft III, 212.
Leuchtſtein, Bononiſcher IV, 42.
Liquor anodynus mineralis IV, 301.
— silicum IV, 72.
Lithion IV, 41.
Löslichkeit II, 398.
Löſungen, ſiehe Auflöſungen.
Löthrohr II, 42—49. IV, 413.
Löwe, grüner II, 225.
Londoner Societät I, 162.
Luft, vergl. Atmoſphäre.
— über die Verwandlung des Waſſers in III, 188 f.
— über ihre Mitwirkung bei der Verbrennung und Verkalkung III, 130 ff.
— brennbare III, 262 (vergl. Waſſerſtoff).
— dephlogiſtiſirte III, 200.
— fire III, 34, 282.
— hepathiſche III, 319.
— mephitiſche III, 214, 284.
— phlogiſtiſirte III, 214.
— verdorbene III, 201, 214.
Luftſäure III, 283.
Lumen philosophicum III, 261.

Magiſterium II, 161, 162.
Magneſia, vergl. Bittererde.
Magnesia alba IV, 53 f.
Magnet IV, 144.
Magnium oder Magneſium IV, 55.
Malergold IV, 130.
Malleus metallorum IV, 191.
Manchester Society I, 367.
Mangan IV, 82 ff.
— Trennung deſſelben vom Eiſen IV, 87.
— Oxyde deſſelben IV, 87 f.
Manganoxydul, ſchwefelſaures IV, 87.
Manganſäure IV, 88 f.
Manna metallorum IV, 192.
Marcaſit IV, 110.
Margarin IV, 387.
Margarinſäure IV, 388.
Materia perlata Kerkringii IV, 108.
Materia prima der Alchemiſten II, 224.
Material zu chemiſchen Gefäßen II, 28.
Materialiſten unter den Alchemiſten II, 234.
Mauerſalpeter IV, 50.
Meconſäure IV, 409 f.
Medicin, Verhältniß der Chemie zur I, 46, 156, 290 (vergl. Chemie, mediciniſche, Zeitalter der —).
Melinum IV, 125.
Mémoires du Museum d'histoire naturelle I, 355.
Memphitiſche Tafel II, 223.
Menachine IV, 76.
Mennige IV, 132 f.
Menſtruum II, 15, 240.
Menstruum sine strepitu IV, 213.
— universale II, 240—243.
Mercur, vergl. Queckſilber.
Mercur der Weiſen (mercurius philosophorum) II, 224. III, 304.
Mercurius animalis III, 244.
— dulcis IV, 192.
— vegetabilis IV, 279.
— vitae IV, 109.
Meretrix metallorum IV, 161.
Meſſing IV, 113 ff.
Metalle III, 90.
— im Allgemeinen, ſiehe III, 171.
— Anſichten über ihre Zuſammenſetzung und Entſtehung III, 96 ff.
— Bekanntwerden der III, 91, 92.
— Benennung III, 93.
— Definition der III, 94.
— Eintheilung der III, 94.
— Geſchichte der einzelnen ſchweren IV, 76.
— Verkalkung durch Säuren III, 152.
— vermeintlich neue III, 92.
— Verſuch, ihren Phlogiſtongehalt zu beſtimmen III, 143.
Metallfällungen II, 362. IV, 414.
Metallgemiſch, leichtflüſſiges (Newton's, Homberg's, Roſe's u. A.) IV, 137.
Metallkalke oder Oxyde, ſiehe III, 172.
— Anſichten über ſie um 1770 III, 142 ff.
Metalloide III, 96.
Metallſalze III, 63.
— Conſtitution derſelben III, 77.
Metallurgie, vergl. Chemie, angewandte.
Metallveredlung I, 54 (vergl. Metallverwandlung).
Metallverwandlung I, 40, 61.
— Beweiſe für die II, 164.
— juriſtiſche Ueberzeugung von der II, 172.
Metallverwandlungen (alchemiſtiſche) II, 168, 169, 171, 176, 177, 211.
Mephitis III, 284, 285.
Metamerie, Unterſcheidung der II, 411.
Microcosmiſches Salz III, 337.
Milchſäure IV, 364 f.
Milchzucker IV, 405.
Mineralkermes IV, 102 ff.
Mineralogie, chemiſche II, 79 ff.
Mineralogie, Verhältniß der Chemie zur I, 284.
Mineralſäuren III, 12.
Mineralſyſteme II, 80.

Mineralwasseranalyse, vergl. Analyse auf nassem Wege.
Mischungen, den Verbindungen entgegengesetzt II, 369, 400 (vergl. Auflösungen).
Mistbad II, 22.
Mithridat II, 105.
Mittelsalz III, 63 ff.
— Macquer's arsenikalisches IV, 96.
Mohnsäure IV, 409 f.
Mohr, siehe Aethiops.
Molybdän IV, 79.
Morphium IV, 410.
Mors metallorum IV, 191.
Moschus, künstlicher IV, 395.
Münchner Akademie I, 212.
Münzen, alchemistische II, 171.
Muriaticum III, 359.
Murrhinische Gefäße IV, 71 f.
Mussivgold IV, 130.
Myricin IV, 386.
Mystiker unter den Alchemisten II, 234.

Nancysäure IV, 365.
Naphtha IV, 305.
Narcotin IV, 411.
Natrium IV, 39.
Natron IV, 23 ff.
— Benennungen IV, 35 f.
— Erkenntniß desselben als eines eigenthümlichen Alkalis IV, 29 ff.
— Vorkommen IV, 36 f.
Natron, essigsaures IV, 341.
— kohlensaures IV, 23 ff.
— — Darstellung aus dem Kochsalz IV, 37 ff.
— doppelt kohlensaures IV, 39 f.
— phosphorsaures III, 336 f.
— salpetersaures IV, 40.
— schwefelsaures IV, 40.
Natron-Alaun IV, 64.
Natron-Ammoniak, phosphorsaures III, 336 f.
Natron-Kali, weinsteinsaures IV, 350.
Nerventinktur, Bestuscheff'sche IV, 149.
Neusilber IV, 159.
Neutralisiren III, 62.
Neutralität II, 354.
Neutralsalze III, 63.
— Untersuchung ihrer Zusammensetzung II, 355.
Nicholson's Journal I, 362.
Nichts, weißes IV, 121.
Nickel IV, 157 ff.
Nickolan III, 93.
Niobium IV, 77.
Nitrogène III, 214.
Nitrum der Alten IV, 23 ff.
Nitrum fixum IV, 7.
— flammans III, 250.
— vitriolatum IV, 20.
Nomenclatur, chemische I, 321. II, 419—421.
Nürnberger alchemistische Gesellschaft II, 190.

Oefen, chemische II, 20, 21.
Oel des ölerzeugenden Gases oder der holländischen Chemiker III, 366.
Oele, fette IV 382 ff., vergl. Fette.
— fixe, wesentliche, ätherische IV, 391.
— flüchtige IV, 391 ff.
— — Entzündung derselben durch Säuren IV, 395 f.
Oelsäure IV, 388.
Offa Helmontii III, 245.
Oleum animale Dippelii IV, 394.
— antimonii IV, 109.
— arsenici IV, 97.
— calcis IV, 50.
— glaciale III, 312.
— martis IV, 149.
— silicum IV, 72.
— sulphuris III, 251.
— tartari per deliquium ist zerfließendes kohlensaures Kali.
— vitrioli III, 305.
— zinci IV, 123 f.
Operment IV, 99.
Opium, Untersuchung desselben IV, 406 f.
Opiumsäure IV, 409 f.
Osmium IV, 228 ff.
Oxalsäure IV, 353 ff.
Oxalsäureäther IV, 311.
Oxyde der Metalle im Allgemeinen III, 172.
— Untersuchung ihrer Zusammensetzung III, 165.
Oxygen III, 212.
Ovum philosophicum II, 235.

Packfong IV, 159.
Palingenesie II, 243.
Palladium IV, 227 f.
Panacea antimonialis IV, 104.
— holsatica oder duplicata IV, 20.
Panacee II, 178.
Panacée mercurielle IV, 193.
Panchymagogum minerale oder Quercetani IV, 192.
Pariser Akademie I, 180, 316.
— hermetischer Verein II, 188.
Particular II, 161.
Pechblende IV, 82.
Perlsäure III, 337.

Petersburger Akademie I, 244.
Pflaster IV, 383 f.
Pharmacie II, 103.
Pharmacopöen, siehe Pharmacie.
Phillips' Journal I, 362.
Philosophical Magazin I, 362.
Philosophical Transactions I, 162.
Phlogiston I, 150—152, 189, 222, 223, 229, 233, 242, 253, 261. III, 112, 113, 173.
— Betrachtung des Wasserstoffs als III, 152.
— Versuche, es darzustellen III, 151 ff.
Phlogistontheorie (vergl. Phlogiston) I, 148—153, 264—267, 311. III, 173.
— Aufstellung derselben III, 108 ff.
— in ihrer Ausbildung um 1770 III, 141 ff.
— Bekämpfung derselben III, 144 ff.
— Vertheidigung derselben III, 146 ff.
— Sturz derselben III, 164.
— spätere Erinnerungen an sie III, 167.
— Zeitalter der I, 145.
Phosgen III, 366.
Phosphor, Ansichten über den III, 331 ff.
— Benennungen desselben III, 331.
— Darstellung desselben III, 329.
— Entdeckung desselben III, 327 ff.
— früherer Begriff dieses Wortes III, 327.
— Baldwin'scher oder hermetischer IV, 50.
— Canton'scher IV, 52.
— Brand'scher, Kunkel'scher, Krafft'scher oder Boyle'scher III, 331.
— Homberg'scher IV, 50.
Phosphorcalcium III, 337.
Phosphorchlorür und -Chlorid III, 366.
Phosphorige Säure III, 334.
Phosphorglas III, 335 f.
Phosphormetalle III, 337.
Phosphoroxyd III, 334.
Phosphorsäure III, 331 ff.
— Modificationen der III, 333.
— glasige III, 335 f.
Phosphorwasserstoffgas III, 334 f.
Phtor III, 371.
Physik, Verhältniß der Chemie zur I, 281.
Pikrinsäure oder Pikrinsalpetersäure IV, 402.
Pillen, ewige IV, 105.
Platin IV, 220 ff.
— Bearbeitung desselben IV, 225.
— Wirkung auf Wasserstoff IV, 226.
Platinsalmiak IV, 224.
Plumbago III, 290. IV, 79.
Plumbum candidum der Römer IV, 125 ff.
— nigrum — IV, 131.
Plutonium IV, 45.
Pneumalkali III, 24.
Poggendorff's Annalen I, 402.
Polychrestsalz, Glaser's IV, 20.
— Seignette's IV, 350.
Polymerie, Entdeckung der II, 410, 411.
Pompholyx IV, 121.
Porcellan, vergl. Chemie, angewandte.
— Reaumür'sches IV, 71.
Pottasche, siehe Kali, kohlensaures.
Präcipitat, rother IV, 183.
— weißer IV, 194.
Primitiverde III, 52.
Primitivsäure III, 13—16.
Principium sorbile III, 212.
Projection II, 163.
Proportionalzahl II, 373.
Proportionen, multiple, Entdeckung der II, 370.
Prunellensalz III, 223. IV, 19.
Pulvis Algaroti oder angelicus IV, 109.
Purpur, Cassius' mineralischer IV, 218.
Pyrophor IV, 64 ff.
— flüssiger IV, 98.
Pyrophosphorsäure III, 333.
Pyro — säuren, vergl. Brenz —säuren.

Quantitative Untersuchungen, Zeitalter der I, 270.
Quantitative Untersuchungsweise I, 270 — 279.
Quarterly Journal of Science etc. I, 410.
Quarz, wurde für verwandeltes Wasser gehalten III, 253.
Queckfilber IV, 172 ff.
— Ansichten über dasselbe als Element IV, 173 f.
— Angaben über die Reinigung und Ansichten über die chemische Natur desselben IV, 174 ff.
— angebliche künstliche Darstellung desselben IV, 177 ff.
— angebliche Fixirung und Gefrieren desselben IV, 179.
Queckfilberchlorid IV, 189 ff.
Queckfilberchlorür IV, 192 ff.
Queckfilberoxyd IV, 182 f.
— salpetersaures IV, 195.
— schwefelsaures IV, 188 f.
Queckfilberoxydul IV, 183.
— salpetersaures IV, 195.
Queckfilberpräparate, arzneiliche Anwendung derselben IV, 179.
Queckfilbersalpeter oder -Vitriol IV, 195.

Radical, organiſches IV, 265 ff.
Radicaleſſig IV, 333.
Reagentien, ſiehe Analyſe auf naſſem Wege.
Realgar IV, 89 ff., 98 f.
Reduciren III, 106.
Reibungselektricität, Erkenntniß der II, 328.
— Erkenntniß ihrer chemiſchen Wirkungen II, 329.
Reißblei III, 290. IV, 79.
Retorte II, 27.
Rhodium IV, 228.
Riechſtoff IV, 394.
Rochelleſalz IV, 350.
Rohrzucker IV, 403 f.
Ros vitrioli III, 305.
Roſe'ſche Geſellſchaft II, 190.
Roſenkreuzer II, 188.
Rosmarinöl IV, 393.
Rothgültigerz IV, 204.
Royal Society I, 162.
Rozier's Journal I, 299.
Rubinglas IV, 216 ff.
Rusma IV, 97.
Rutil IV, 76.

Sättigungspunkt II, 354.
Säuren III, 8.
— den Alkalien entgegengeſetzt III, 61 f.
— Benennung der III, 11.
— Conſtitution der III, 13—22.
— Definition der III, 9.
— Eintheilung der III, 12.
— Erkenntniß der III, 8.
— verſchiedene Stärke der III, 10.
— organiſche IV, 331.
Sal ammoniacum der Alten III, 237.
— — Uebertragung dieſes Namens auf den Salmiak III, 237.
— — fixum IV, 50.
— — secretum Glauberi III, 250.
— anglicum oder catharticum IV, 52.
— aperitivum Fridericianum IV, 40.
— dublicatum IV, 20.
— febrifugum oder digestivum oder diureticum IV, 19.
— microcosmicum III, 337.
— mirabile Glauberi IV, 40.
— polychrestrum Glaseri IV, 20.
— sedativum III, 342.
— tartari oder vegetabile IV, 8.
— urinae fixum III, 337.
— volatile olei vitrioli III, 312.
Salarmoniak, ſiehe Salmiak.
Salmiak, Benennungen III, 239.
— Bereitung III, 239 f.
Salmiak, Conſtitution III, 241 f.
— Name III, 238.
— ſirer IV, 50.
— flüſſiger IV, 341.
— geheimer, Glaubers III, 250.
Salpeter III, 219.
— Anſichten über ſeine Zuſammenſetzung und Entſtehung III, 223—225.
— Bekanntwerden deſſelben III, 219, 220.
— Benennungen III, 220 f.
— Eigenſchaften III, 222, 223.
— Vorkommen und Darſtellung III, 221 f.
— erdiger IV, 50.
— ſirer IV, 7.
— flammender III, 250.
— würfliger IV, 40.
Salpeteräther IV, 306 ff.
Salpetergas III, 233.
Salpeterluft, dephlogiſtiſirte III, 236.
Salpeterſäure, Anſichten über die Conſtitution der III, 230 ff.
— Benennungen III, 228.
— Darſtellung III, 225—228.
— Eigenſchaften III, 229.
— Reinigung von Salzſäure IV, 201.
— Vorkommen III, 229.
— bei der Verbrennung von Waſſerſtoff beobachtet III, 277 f.
— dephlogiſtiſirte III. 235.
— phlogiſtiſirte III, 235.
— rauchende III, 233 ff.
— verſüßte IV, 306 ff
Salpetrige Säure III, 233 ff.
Salz, Namen III, 2.
— armeniſches III, 238.
— der Kunſt, Weisheit oder Wiſſenſchaft IV, 195.
— engliſches IV, 52.
— philoſophiſches III, 311.
Salze im Allgemeinen III, 1.
— analoge III, 72.
— eigentliche III, 61.
— — Begriffsbeſtimmung III, 66.
— — Benennung der III, 62.
— — Conſtitution III, 74—84.
— — Eintheilung nach der Anzahl der Beſtandtheile III, 73.
— — Eintheilung nach dem Mengenverhältniß der Beſtandtheile III, 69.
— Tachenianiſche IV, 8.
Salzäther IV, 309 f.
— ſchwerer IV, 310.
Salzgas, zündendes III, 351.
Salzige Säure III. 354.
Salzöl, ſchweres IV, 310.
Salzſäure III, 346 ff.

Anſichten über die Conſtitu-
elben III, 352 ff.
ungen der III, 347 f.
ng der III, 346 f.
jaften der III, 347 f.
e auch Chlor III, 354.
iſtirte III, 351, 353.
III, 354.
oirte III, 363.
IV, 309 f.
Bas III, 348.
racelsi IV, 350.
IV, 89 ff., 98.
II, 92.
ılz IV, 353 ff.
I, 240, 306. III, 175.
ung zur Wärmeerzeugung
ungen deſſelben III, 212.
ng III, 206.
ung durch Prieſtley III, 199.
ung durch Scheele III, 202.
ier's Anſprüche auf die Ent-
deſſelben III, 204 f.
lung durch Pflanzen III, 208.
ſche Anſichten über denſelben
213.
ther IV, 327 f.
asgebläſe II, 24.
ehalt der Atmoſphäre III,
78.
Journal I, 342.
er III, 225—227.
re IV, 356 f.
he, IV, 335, 357.
ler IV, 405.
V, 153.
ver III, 227.
el II, 25, 29.
iß IV, 112.
, Baumé's III, 227.
II, 301.
Inſichten über die Natur deſ-
I, 302 f.
iſche Anſichten über die Con-
deſſelben III, 307 ff.
ogiſtiſche Anſichten über die
tion deſſelben III, 309 f.
Unterſuchungen über ſeine
barkeit III, 310 f.
niß deſſelben in den natür-
chwefelmetallen III, 322 ff.
ger IV, 305.
ſohol III, 321.
monium III, 250 f.
timon IV, 100 ff.
ſenik IV, 89 ff. 97.
Schwefelbalſam IV, 389.
Schwefelblauſäure IV, 377.
Schwefelblei IV, 133.
Schwefelblumen III, 301 f.
Schwefelcalcium IV, 52.
Schwefelchlorür und -Chlorid III, 365.
Schwefelcyan IV, 379.
Schwefelcyanwaſſerſtoffſäure IV, 377.
Schwefeleiſen IV, 146 ff.
Schwefelkalium IV, 20 ff.
Schwefelkohlenſtoff III, 320 ff.
Schwefelkupfer IV, 168.
Schwefelleber IV, 20 ff.
— flüchtige III, 250 f.
Schwefelleberluft III, 319.
Schwefelluft, ſtinkende III, 319.
Schwefelmetalle III, 322 ff.
— Feuererſcheinung bei ihrer Bildung III, 325.
Schwefelmilch III, 301.
Schwefelnaphtha IV, 305.
Schwefelqueckſilber IV, 184 ff.
Schwefelſäure, phlogiſtiſche Anſichten über die Conſtitution der III, 307 ff.
— antiphlogiſtiſche Anſichten über die Conſtitution der III, 309 f.
— Darſtellung III, 303 ff.
— Eigenſchaften III, 306. IV, 414.
— Vorkommen III, 306.
— bedeutete auch ſchweflige Säure III, 316.
— waſſerfreie III, 311 ff.
Schwefelſalz, Stahl's III, 315.
Schwefelſalze III, 82, 325.
Schwefelſeife IV, 22.
Schwefelwaſſerſtoff III, 317 ff.
Schwefelweinſäure IV, 325.
Schwefelzink IV, 123.
Schwefelzinn IV, 130.
Schweflige Säure III, 313 ff.
Schweigger's Journal I, 402.
Schwere, negative des Phlogiſtons III, 148 ff.
Schwererde IV, 44.
Schwerſpath IV, 42 f.
Sedativſalz III, 342.
Seife IV, 382 ff.
— Starkey'ſche IV, 391 f.
Seifenſpiritus IV, 389.
Seignettefalz IV, 350.
Selen III, 338.
Selenit IV, 51.
Sicherheitsröhren IV, 413.
Siderum III, 93. IV, 140.
Silber IV, 198 ff.
— Scheidung vom Gold IV, 206 ff.
— Werthverhältniß zum Gold IV, 208.
Silbermilch IV, 202.

Silberoxyd, salpetersaures, IV, 200.
— schwefelsaures, IV, 200.
Silberoxyd-Ammoniak IV, 203.
Silbersalpeter oder -Vitriol IV, 200.
Silbersalze, Reactionen derselben IV, 199.
Silicium IV, 75.
Sirium III, 93.
Société philomatique I, 354.
Soda IV, 35 (vergl. Natron, kohlensaures).
Spagirische Kunst II, 160.
Spiauter IV, 110.
Spießglanz oder Spießglas IV, 101.
Spießglanzblumen IV, 107.
Spießglanzglas IV, 107.
Spießglanzguß II, 41.
Spießglanzöl oder -Butter IV, 109.
Spießglanzschwefel, figirter IV, 103.
Spiritus animalis oder urinae III, 244.
— fumans Beguini oder Boylei oder sulphuratus u. a. III, 251.
— — Libavii IV, 130.
— mundi II, 230.
— nitro-aëreus III, 191—194.
— ophthalmicus Mindereri IV, 341.
— salis marini coagulatus IV, 19.
— rector IV, 394.
— sylvestris III, 284 (vergl. gas sylvestre).
— vitrioli III, 305, 314.
Spirituslampen II, 23.
Stärkmehl IV, 406.
Stahl IV, 140 ff.
Stearin IV, 388.
Stearinsäure IV, 388.
Stearopten aus ätherischen Oelen IV, 394 f.
Stein der Weisen II, 161.
— Ansichten über den II, 160.
— Ansichten über die Darstellung des II, 216.
— Darstellung II, 224.
— seine Darstellung beruht auf Prädestination II, 216.
— die Mittheilung der Darstellung desselben ist sündhaft II, 217.
— Mittel, um seine Darstellung kennen zu lernen II, 218—221.
— äußere Eigenschaften II, 162.
— gewichtvermehrende Kraft II, 175.
— medicinische Kraft II, 177.
— vervielfältigende Kraft II, 163.
— sonstige wunderbare Eigenschaften II, 182.
Stibium IV, 100 ff. (hinsichtlich der einzelnen Verbindungen vergl. Antimon).
Stickoxyd III, 232.
Stickoxydul III, 236.
Stickstoff III, 175.
— Benennungen desselben III, 214.
— angebliche Bildung desselben a Wasser III, 216, 217.
— Constitution III, 248 f.
— Entdeckung durch Rutherford I 200.
— Entdeckung durch Scheele III, 20
— nähere Erkenntniß desselben III, 21
— theoretische Ansichten über den I 215 ff.
Stickstofffalium IV, 16 f.
Stockholmer Akademie I, 244.
Stöchiometrie, Geschichte der II, 353-401.
— Namen II, 360.
Strontianerde IV, 47.
Strontium, vergl. Baryum.
Strontiumhyperoxyd IV, 47.
Strychnin IV, 411.
Sublimat (Queckstlber-) IV, 189.
— versüßter IV, 192.
Sublimiren II, 26.
Süßerde IV, 68 f.
Sulphur auratum IV, 104.
— philosophorum III, 304.
Sumpfgas III, 297 f.
Sydneia III, 54.

Tabula smaragdina II, 147.
Talkerde IV, 55 (vergl. Bittererde).
Tannin IV, 368.
Tantal IV, 77.
Tartarus (des Paracelsus) I, 101.
Tartarus, Name, IV, 347.
— boraxatus IV, 350.
— chalybeatus IV, 352.
— emeticus oder stibiatus, ist Brechweinstein.
— solubilis oder tartarisatus IV, 350
— vini oder regeneratus IV, 341.
— vitriolatus IV, 19.
Taylor's Journal I, 362.
Tellur IV, 109 f.
Temperaturangaben II, 24.
Terra foliata IV, 341.
— nobilis III, 54, 291.
— vitrescibilis IV, 70.
Terpenthinöl IV, 392 f.
Thermometer II, 24.
Thelike III, 59.
Thieröl, flüchtiges, IV, 393 f.
Thomson's Annals I, 367.
Thonerde, vergl. Alaunerde.
Thorerde, die ältere III, 54.

die neuere IV, 69.
s Journal I, 362.
sulphuris volatilis III, 251.
l, 155, 161 f.
76.
ſt, vergl. Chemie, angewandte.
IV, 159.
iure IV, 353.
ıcker IV, 405.
III, 73, 74.
ɛnglische III, 244.
nann'sche IV, 301.
ɛtorte II, 27.
IV, 78.
Akademie I, 339.
IV, 189.
, 114 ff.
› IV, 119.

rſäure III, 364.
iure III, 372.
iganſäure IV, 88 f.
in IV, 67.
II, 161.
medicin II, 178.
iten I, 60, 81.
rige Säure III, 364.
rſäure III, 363.
sphorige Säure III, 334.
etrige Säure III, 233 ff.
ɛfelſäure III, 317.
ɛflige Säure III, 316.
lkademie I, 244.
82.
II, 13—16.
', 185.

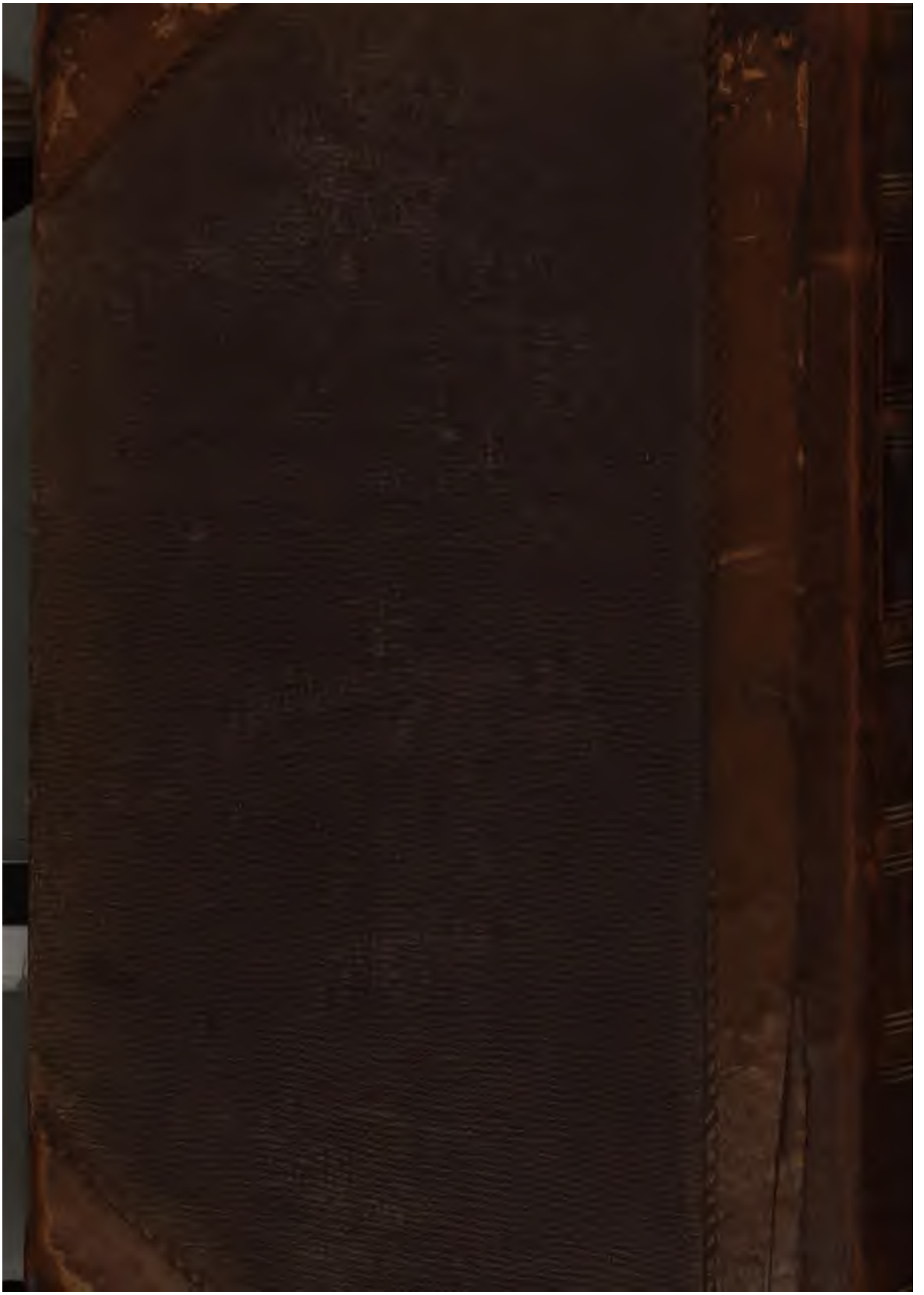
n IV, 80.
rhina IV, 71 f.
IV, 411.
ngen, chemiſche Erkenntniß des
s II, 342—352.
kſichtigung ihrer quantitati-
ſammenſetzung II, 351.
oeis ihrer conſtanten Zuſam-
ung II, 368.
Miſchungen entgegengeſetzt II,
0.
ſcheidung der organiſchen und
niſchen IV, 239 ff.
iſche, Anſichten über die ra-
Conſtitution derſelben IV,

ung I, 166, 188, 189. III,
170.
ng IV, 208.

Verkalkung III, 90.
— Gewichtszunahme bei der III, 119 ff.
— der Metalle durch Säuren III, 152.
Verſeifung IV, 382 ff.
Verwandtſchaft I, 167, 215, 250, 335. III, 285 ff. (vergl. Affinität).
— Begriffsbeſtimmung der II, 288.
— Erkenntniß und Benennung II, 285—290.
— Erkenntniß der verſchiedenen Stärke der II, 291—304.
— Namen II, 286.
— ruhende und zerſetzende II, 305.
— Theorien über die Urſache der II, 307—327.
— dynamiſche Anſichten über die II, 324—327.
Verwandtſchaftslehre von Bergmann II, 312.
— von Berthollet II, 317.
Verwandtſchaftstafeln II, 295—303.
Verwandtſchaftstheorien, elektrochemiſche, II, 328—341.
Verzinnen IV, 128 f.
Veſtium III, 93.
Victriol III, 64.
Vitriol, Name III, 63, 64.
— Verwechslung mit Alaun IV, 57, 59.
— blauer oder cypriſcher IV, 168 ff.
— grüner IV, 146 ff.
— weißer IV, 122.
Vitriole, vergl. Metallſalze.
Vitriolæther oder Vitriolnaphtha IV, 305.
Vitriolöl III, 303 ff.
Vogelbeerſäure IV, 366.
Vogeſenſäure IV, 353.
Volumtheorie II, 394.

Wachs IV, 386.
Wärme, Erzeugung der thieriſchen III, 190 ff.
— latente I, 228.
— ſpecifiſche, Zuſammenhang mit dem Atomgewicht II, 395.
Wärmeapplication II, 19.
Wahlverwandtſchaft, Erkenntniß der einfachen II, 293.
— Erkenntniß der doppelten II, 302.
— doppelte, Unterſuchung über die Fortdauer der Neutralität bei den Zerſetzungen durch die II, 356.
— Erkenntniß des Einfluſſes der Wärme auf die II, 297.
— Unterſcheidung der einfachen und der doppelten II, 302.

Wahlverwandtſchaft, prädisponirende II, 306.
— wechſelſeitige II, 305.
Waſſer III, 252.
— Erkenntniß ſeiner Beſtandtheile III, 264 ff.
— Ermittlung ſeiner quantitativen Zuſammenſetzung III, 272 f.
— Widerſprüche gegen die Zuſammenſetzung deſſelben III, 274 ff.
— Zerlegung durch Elektricität III, 274.
— über die Verwandlung der Luft in III, 188 f.
— angebliche Verwandlung deſſelben in Stickgas III, 216, 217.
— Verwandlung in Erde III, 253 ff.
Waſſerbad II, 22.
Waſſerbildung bei der Verbrennung organiſcher Körper III, 274.
Waſſerblei IV, 79.
Waſſereiſen III, 93. IV, 140.
Waſſerglas IV, 72.
Waſſerſtoff, III, 260 ff.
— mit anderen entzündlichen Gaſen oft verwechſelt III, 262.
— Anſichten über ſeine Conſtitution III, 263.
— als Phlogiſton betrachtet III, 152.
— Beobachtungen über die Verbrennung deſſelben III, 264 ff.
Waſſerſtoffentwicklung bei Löſung von Metallen III, 273 f.
Waſſerſtoffſäuren III, 18—22.
Waſſerſtoffſchwefel III, 319 f.
Waſſerſtoffſuperoxyd III, 278.
Weingeiſt IV, 273 ff.
— Anſichten über ſeine Conſtitution IV, 282 ff.
— Bekanntwerden deſſelben IV, 273 f.
— Benennungen deſſelben IV, 278 ff.
— Eigenſchaften deſſelben IV, 281 f.
— Prüfung ſeiner Stärke IV, 277.
— Reinigung deſſelben IV, 274 ff.
Weinöl IV, 321 ff.
Weinproben IV, 135.
Weinſtein IV, 347 ff. (vergl. Tartarus.)
— löslicher IV, 350.
— vitrioliſirter IV, 19.
Weinſteinſalz IV, 5 ff.
Weinſteinſäure IV, 347 ff.
— brenzliche IV, 352.
Weinverfälſchung mit Blei IV, 134.
Weiß, ſpaniſches IV, 112.
Wismuth IV, 110 ff.
Wismuthbutter iſt Chlorwismuth.
Wismuthoxyd IV, 112.
— baſiſchſalpeterſaures IV, 112.
Wismuthſäure IV, 112.
Witherit IV, 44.
Wobanium III, 93.
Wolf, grauer II, 222.
Wolfram IV, 77 f.
Wolle, philoſophiſche IV, 121.
Wooz IV, 143.
Wunderwerk, chemiſches IV, 50.

Yttererde IV, 68.
Yttrotantalit IV, 77.

Zaffer IV, 152 f.
Zeichen, chemiſche II, 421—426.
Zeitſchriften, chemiſche, ſiehe die einzelnen und die Namen der Herausgeber in dieſem Regiſter.
Zink IV, 113 ff.
— Benennungen IV, 118 f.
— Erkenntniß des metalliſchen IV, 119
— Löslichkeit in Alkali IV, 120.
Zinkbutter oder -Oel IV, 123 f.
Zinkoxyd IV, 121 f.
— eſſigſaures IV, 340.
— ſchwefelſaures IV, 122.
Zinkſpath IV, 121.
Zinkvitriol IV, 122.
Zinn IV, 125 ff.
— Auflöſung in Salpeterſäure 131.
— Oxyde deſſelben IV, 129 f.
Zinnbaum IV, 131.
Zinnbeize IV, 398.
Zinnchlorid und -Chlorür IV, 130
Zinnober IV, 184 ff.
Zirkonerde IV, 67 f.
Zoniſche Säure IV, 335.
Zootiſche Säure IV, 374.
Zucker IV, 403 ff.
Zuckerarten, Unterſcheidung der ſchiedenen IV, 406.
Zuckerſäure, bedeutete früher Oxal IV, 354 ff.
— brandige IV, 335.
— jetzt ſo genannte IV, 356.